N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A o 7149

THESE

de Doctorat d'Etat ès-Sciences Physiques

présentée

A L UNIVERSITE PARIS VI

par

Claude CWIKLINSKI

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES

1972

SUJET DE LA THESE

Comportement électrochimique de solutions aqueuses d'éthylène et d'acétylène.

soutenue le 8 juin 1972 devant la Commission d'Examen

comprenant :

MM	G.CHAMPETIER	Président
	R.BUVET	Examinateurs
	J.PERICHON	
	M.LETORT	Membre invité

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A o 7149

THESE

de Doctorat d'Etat ès-Sciences Physiques

presentée

A L UNIVERSITE PARIS VI

par

Claude CWIKLINSKI

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES

SUJET DE LA THESE

Comportement électrochimique de solutions aqueuses d'éthylène et d'acétylène.

soutenue le 8 juin 1972 devant la Commission d'Examen

comprenant:

MM	G.CHAMPETIER	Président
	R.BUVET	Examinateurs
	J.PERICHON	
	M.LETORT	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Energétique Electrochimique de l'Université de Paris VI sous la direction de Monsieur le Professeur René BUVET. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir donné les moyens d'effectuer ce travail et pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jacques PERICHON, Maître de Conférences à l'Université Paris XII pour l'aide constante et les conseils fructueux qu'il m'a apportés tout au long de ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur CHAMPETIER de la bienveillance qu'il a toujours manifestée à mon égard, de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également au Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France pour son aide matérielle.Que Monsieur le Professeur LETORT, son ancien Directeur Général Scientifique, qui me fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury trouve ici le témoignage de ma respectueuse gratitude.

Enfin il m'est agréable de souligner aussi tout ce que je dois à mes camarades du Laboratoire pour l'excellente ambiance et la collaboration amicale dont j'ai pu bénéficier.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549225_0012

SOMMAIRE

CHAPITRE UN : INTRODUCTION p.1

CHAPITRE DEUX : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE DES TRANSFORMATIONS DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ETHYLENE PAR OXYDATION p.3

2.1.- Thermodynamique des solutions aqueuses d'éthylène p.3

2.1.1 - Solubilité et stabilité vis à vis de l'hydratation de l'éthylène en solution aqueuse. p.3

2.1.2 - Thermodynamique des transformations de solutions aqueuses d'éthylène par oxydation. p.5

2.1.2.1 - Diagramme thermodynamique d'équilibre de l'eau et énergétique des réactions de formation de produits instables d'oxydation de l'eau. p.7

2.1.2.2 - Thermodynamique des réactions d'oxydation de solutions aqueuses d'éthylène p.9

a) Thermodynamique des principales réactions de transformations globales de l'éthylène en produits d'oxydation plus ou moins poussée. p.9

b) Thermodynamique des étapes biélectroniques d'oxydation progressive de l'éthylène. p.14

2.2 - Etude bibliographique de l'oxydation de l'éthylène en solution aqueuse p.18

2.2.1 - Oxydation chimique de l'éthylène en solution aqueuse p.18

2.2.1.1 - Oxydation par les oxydants usuels p.18

2.2.1.2 - Oxydation par les cations métalliques p.20

2.2.2 - Oxydation radiolytique de l'éthylène en solution aqueuse p.22

2.2.2.1 - Généralités p.22

2.2.2.2 - Produits obtenus p.22

2.2.2.3 - Mécanismes p.23

2.2.3 - Oxydation électrochimique de l'éthylène en solution aqueuse. p.24

2.2.3.1 - Généralités p.24

2.2.3.2 - Produits obtenus p.25

2.2.3.3 - Mécanismes p.28

2.2.3.4 - Conclusions p.31

2.3 - Conclusions de l'étude thermodynamique et bibliographique p.32

CHAPITRE TROIS : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE DES TRANSFORMATIONS DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACETYLENE PAR OXYDATION p.33

3.1 - Thermodynamique des solutions aqueuses d'acétylène p.33

3.1.1 - Solubilité et stabilité vis à vis de l'hydratation de l'acétylène en solution aqueuse. p.33

3.1.2 - Thermodynamique des transformations des solutions aqueuses d'acétylène par oxydation. p.34

3.2. - Etude bibliographique de l'oxydation de l'acétylène en solution aqueuse. p.35

3.2.1 - Oxydation chimique p.35

3.2.2 - Oxydation radiolytique p.35

3.2.3 - Oxydation électrochimique p.36

CHAPITRE QUATRE : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ETHYLENE A DES ANODES D'OR p.39

4.1.- Etude des courbes intensité-potentiel à des microélectrodes d'or de solutions aqueuses d'éthylène. p.45

4.1.1 - Forme des courbes intensité-potentiel p.45

4.1.1.1 - Allure générale des courbes p.45

4.1.1.2 - Modification des courbes sous l'influence de divers paramètres physiques et chimiques. p.45

4.1.2 - Etude de l'influence du pH p.47

4.1.3 - Comportement anodique d'une électrode d'or en milieu acide. p.51

4.1.4 - Etude en milieu $H_2 SO_4$ N de l'influence de la concentration d'éthylène à 20°C. p.57

4.1.4.1 - Concentration de l'éthylène en solution aqueuse en fonction de sa pression partielle. p.57

4.1.4.2 - Influence de la concentration d'éthylène en solution p.57

4.1.5 - Influence de la température en milieu $H_2 SO_4$ N p.59

4.1.6 - Discussion des résultats relatifs aux relevés voltampérométriques. p.63

4.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé de solutions aqueuses acides d'éthylène à des électrodes d'or. p.65

4.2.1 - Electrolyses à potentiel contrôlé et fixé à 950 mV/ENH p.67

4.2.1.1 - Solutions d'éthylène à 25°C tamponnées par $H_2 SO_4$ N p.71

4.2.1.2 - Solutions d'éthylène tamponnées par $H_2 SO_4$ N : influence de la température p.73

4.2.1.3 - Effets du pH et des anions à 25°C p.79

4.2.1.4 - Résumé des résultats relatifs aux électrolyses à 950 mV/ENH. p.83

4.2.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé et fixé à 1200 mV/ENH p.84

4.2.2.1 - Solutions d'éthylène tamponnées par $H_2 SO_4$ N à 25°C p.84

4.2.2.2 - Solutions d'éthylène tamponnées par $H_2 SO_4$ N : influence de la température. p.88

4.2.2.3 - Effets du pH et des anions à 25°C p.97

4.2.2.4 - Résumé des résultats relatifs aux électrolyses à 1200 mV/ENH P.104

4.3.- Conclusions, discussions et interprétations des résultats P.105

4.3.1 - Comparaison entre les résultats fournis par l'étude voltampérométrique et les résultats des électrolyses à potentiel contrôlé. p.105

4.3.2 - Mécanismes de l'oxydation ménagée de l'éthylène en solution aqueuse acide à des électrodes d'or. p.108

4.3.2.1 - Oxydation à 950 mV/ENH p.108

4.3.2.2 - Oxydation à 1200 mV/ENH p.112

4.4 - Conclusion générale p.114

CHAPITRE CINQ : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACETYLENE A DES ANODES D'OR p.115

5.1 - Etude des courbes intensité-potentiel à des microélectrodes d'or de solutions aqueuses d'acétylène p.117

5.1.1 - Forme des courbes intensité-potentiel p.117

5.1.2 - Influence du pH p.121

5.1.3 - Influence de la concentration d'acétylène en solution p.122

5.1.4 - Influence de la température p.122

5.1.5 - Conclusions et discussions de l'étude voltampérométrique p.127

5.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé de solutions aqueuses d'acétylène tamponnées par $H_2 SO_4$ N à 25°C. p.128

5.2.1 - Observations d'ordre général p.128

5.2.2 - Résultats analytiques concernant l'électrolyte p.134

5.2.3 - Résultats analytiques concernant le dépôt solide p.134

5.2.3.1 - Essais de solubilisation p.135

5.2.3.2 - Essais d'identification sur les solutions organiques de dissolution du dépôt p.135

5.2.3.3 - Essais d'identification du dépôt solide p.135

5.3. - Conclusions, discussions et interprétations des résultats p.136

CHAPITRE SIX : CONCLUSION GENERALE p.139

CHAPITRE SEPT : ANNEXE EXPERIMENTALE p.143

7.1 - Tracé des courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses d'hydrocarbures. p.143

7.1.1 - Cellule et électrodes p.143

7.1.2 - Appareillage électronique p.147

7.1.3 - Réactifs p.147

7.1.4 - Manipulation type p.148

7.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé p.149

7.2.1 - Cellule et électrodes p.149

7.2.2 - Appareillage électronique p.149

7.2.3 - Manipulation type p.150

7.3 - Analyse des produits d'oxydation formés p.150

7.3.1 - Mise en évidence et identification des produits formés dans les électrolyses. p.151

7.3.1.1 - Chromatographie en phase gazeuse p.151

7.3.1.2 - Chromatographie sur couches minces p.152

a) composés à fonction carbonyle p.152

b) composés à fonction carboxylique p.153

7.3.1.3 - Méthodes d'identification de type colorimétrique p.153

a) Composés à fonction carboxylique p.153
b) Acide oxalique p.154
c) Glyoxal p.155
d) Peroxydes p.155

7.3.2 - Dosages quantitatifs des produits d'oxydation formés dans les électrolyses p.156

7.3.2.1 - Dosage des composés carbonylés p.156

a) Dosage de l'acétaldehyde p.156
b) Dosage du formaldehyde p.156
c) Dosage global des composés à fonction carbonyle simple. p.157

7.3.2.2 - Dosages du glyoxal et du glycolaldehyde p.157

a) Dosage global du mélange glyoxal-glycolaldehyde p.158
b) Dosage global du mélange glyoxal-glycolaldehyde p.158
c) Dosage du glyoxal seul p.159

7.3.2.3 - Dosage des acides carboxyliques, de l'acide acétique en particulier p.159

7.3.2.4 - Dosage du gaz carbonique p.160

7.4 - Techniques et appareillages d'analyse qualitative du dépôt solide formé lors des électrolyses de solution d'acétylène p.161

BIBLIOGRAPHIE p.163

CHAPITRE UN

I N T R O D U C T I O N

La littérature technique et surtout technico-économique a révélé ces dernières années que plusieurs procédés électrochimiques avaient été mis en oeuvre dans le domaine de la synthèse organique. Au premier rang de ceux-ci il convient de citer la conversion de l'acrylonitrile en adiponitrile par une technique mise au point par la Société américaine MONSANTO. Les fabrications de la mélanine (SOHIO) et du plomb tétraalkyl (NALCO) peuvent être également effectuées par voie électrochimique. D'autre part, l'intérêt soulevé par les recherches sur les piles à combustibles organiques ou encore la possibilité d'initier électrochimiquement des réactions de polymérisation a également joué un rôle certain dans la prise de conscience de l'importance de l'électrochimie organique. Cependant, il faut bien avouer qu'aucun procédé n'a, à ce jour, acquis du point de vue industriel l'importance des grands procédés d'électrochimie minérale, ni d'ailleurs de synthèse organique par voie chimique.

Cette situation, que l'on ne peut que partiellement expliquer par des considérations d'ordre économique, - l'énergie électrique coûte cher -, découle probablement du manque de corrélations entre les études dites de recherche fondamentale et celles dites de recherche appliquée. Ainsi, dans le domaine qui concerne plus précisément la pétrochimie et la carbochimie, il est bien connu que l'un des problèmes fondamentaux est la valorisation des hydrocarbures par des techniques d'oxydation. On peut penser que, par rapport aux techniques chimiques couramment utilisées, les techniques électrochimiques devraient présenter à priori un certain nombre d'avantages, notamment absence de problème de séparation entre produits recherchés et forme réduite de l'oxydant, possibilité également d'un contrôle précis de la vitesse de réaction en régime intentiostatique, possibilité d'un contrôle précis et aisé du potentiel, et du bilan faradique, de la réaction c'est-à-dire en fait possibilité de sélection dans la nature des produits formés. En fait, bien que la technique d'oxydation électrochimique soit loin d'être récente, les travaux consacrés à l'oxydation anodique sont restés épars et donnent lieu à de nombreuses controverses. Cet état de fait semble dû, en partie tout au moins, à ce que les influences de nombreux facteurs, - nature de l'électrode, nature de l'électrolyte, valeur du potentiel imposé -, qui

conditionnent la réactivité des composés sur les électrodes n'ont été que rarement analysées dans le détail.

Notre travail, qui par le choix des matériaux et conditions expérimentales : éthylène et acétylène en solutions aqueuses à température le plus souvent ambiante, ce qui correspond à un système d'intérêt industriel évident, devait donc être abordé dans une optique résolument analytique.

C'est pourquoi, afin d'étudier le comportement électrochimique de ces hydrocarbures à des électrodes d'or, métal réputé pour permettre des oxydations ménagées des composés organiques, nous avons développé dans un premier temps une étude thermodynamique des principales transformations de solutions aqueuses de ces hydrocarbures par oxydation. Puis, après avoir répertorié les différents travaux consacrés à de telles oxydations par des voies chimiques, radiochimiques et électrochimiques, nous avons pu constater, de façon générale, d'excellentes corrélations entre les résultats publiés et ceux de notre étude thermodynamique. Dans un second temps, après avoir relevé le peu d'informations existant à ce jour sur l'électrooxydation de l'éthylène et de l'acétylène en solution aqueuse à des électrodes d'or, nous nous sommes attachés à développer, en séparant aussi clairement que possible l'influence des divers paramètres, l'étude de cette réaction. Pour ce faire nous avons centré notre travail sur l'interprétation des courbes intensité-potentiel d'oxydation de ces hydrocarbures à des microélectrodes d'or. Puis nous avons tenté de transposer l'essentiel des résultats ainsi obtenus à la mise en oeuvre d'électrolyses donnant lieu à la formation de quantités notables de différents produits d'oxydation. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus par ces deux voies d'étude nous a alors permis de définir les conditions favorables à l'oxydation de ces hydrocarbures à des électrodes d'or, de proposer des interprétations mécanistiques des réactions aux électrodes et enfin de noter à nouveau des corrélations certaines entre nos résultats expérimentaux et ceux de l'étude thermodynamique.

CHAPITRE DEUX

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE DES TRANSFORMATIONS DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ETHYLENE PAR OXYDATION

La transformation par oxydation de solutions aqueuses d'éthylène devrait présenter un intérêt considérable du point de vue industriel, l'éthylène étant un des composés de base de la grande industrie. Cependant l'importance pratique de ce type de procédé reste en fait assez limitée.

Cette oxydation a pu être réalisée par différentes techniques chimiques et électrochimiques. Dans le premier cas, les oxydants chimiques classiques permettent la transformation de l'éthylène en divers produits à des niveaux d'oxydation intermédiaires entre l'éthylène et le gaz carbonique, en particulier l'éthylèneglycol et l'acétaldehyde. L'oxydation électrochimique a surtout été étudiée pour déterminer les performances d'électrode de piles utilisant l'éthylène comme combustible. Il faut cependant noter que l'oxydation électrochimique de l'éthylène en éthylèneglycol et dérivés chlorés de l'éthylène glycol est l'objet de brevets. Enfin, sur un plan plus fondamental, l'oxydation de l'éthylène consécutive à l'action de rayonnement Gamma a été étudiée, l'intérêt des travaux effectués étant ici surtout la recherche de mécanismes possibles d'oxydation de cet hydrocarbure.

Dans le présent chapitre nous définirons tout d'abord quelles sont les transformations de solutions aqueuses d'éthylène qui sont thermodynamiquement possibles en tenant compte de l'intervention éventuelle de l'oxydation du solvant H_2O. Ensuite nous passerons en revue les travaux effectués sur l'oxydation de ce même hydrocarbure en solution aqueuse en confrontant autant que possible les données publiées à ce propos aux données thermodynamiques répertoriées auparavant.

2.1 - Thermodynamique des solutions aqueuses d'éthylène.

2.1.1 - Solubilité et stabilité vis-à-vis de l'hydratation de l'éthylène en solution aqueuse.

La solubilité de l'éthylène dans des solutions aqueuses est assez faible : elle est de l'ordre de 6.10^{-3} mole par litre d'eau pure, à température ambiante, sous une pression partielle d'éthylène égale à 1 atm (1,2).

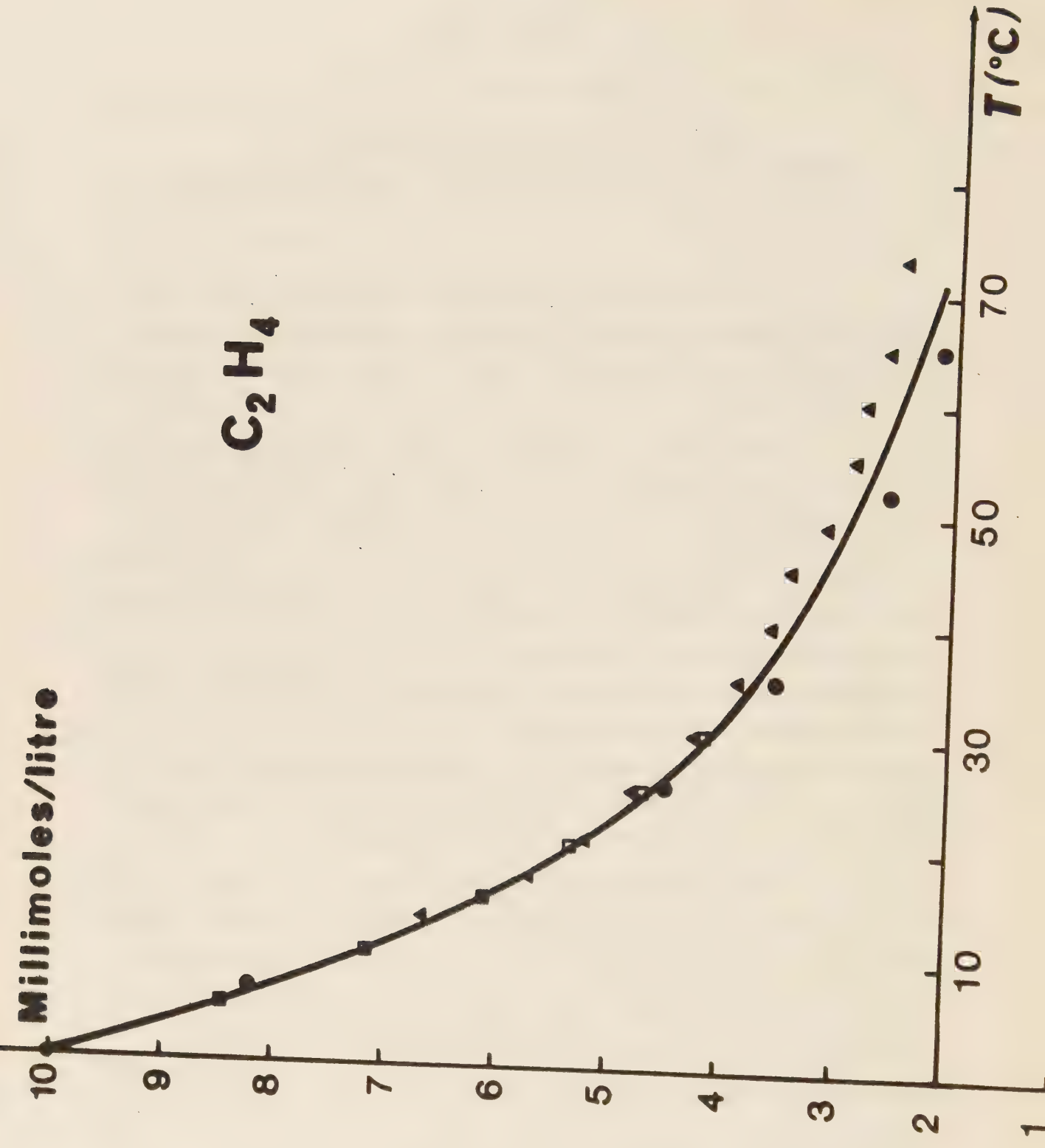


FIGURE 1. Solubilité de l'éthylène dans l'eau pure en fonction de la température.

selon (3.) Δ, (1) □ et (4) ●.

En milieu de pH tamponné, seules les solutions aqueuses basiques ont été étudiées (1) : l'éthylène y est un peu moins soluble que dans l'eau pure soit environ 4.10^{-3} mole par litre dans les solutions de soude normale. En milieu acide, il n'existe pas de données de solubilité publiées ; mais, l'examen du comportement d'autres hydrocarbures dans ces milieux, tels que le méthane ou l'acétylène, fait apparaître que la solubilité de ceux-ci n'est qu'assez peu affectée par le pH. Nous admettrons qu'il en est de même pour l'éthylène et donc que sa solubilité en milieu aqueux de pH tamponné se situe dans l'intervalle 4.10^{-3} à 8.10^{-3} mole d'éthylène par litre de solvant aqueux, à température ambiante et sous une pression d'éthylène égale à 1 atm.

L'influence de la température sur la solubilité de l'éthylène est bien connue tout au moins dans l'eau pure ; cette solubilité décroît lorsque la température augmente ainsi que le décrit la figure 1.

La stabilité thermodynamique de l'éthylène dans l'eau vis-à-vis de l'hydratation peut être chiffrée par l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$C_2H_4\ (g) + H_2O\ (liq) \longrightarrow CH_3CH_2OH\ (aq) \qquad \Delta G^\circ = \begin{matrix} -\ 2{,}98\ \text{kcal/mole} \\ -\ 1{,}99\ \text{kcal/mole} \end{matrix}$$

les données de BURTON (5) permettent de fixer la valeur de cette enthalpie libre standard à - 2,98 kcal/mole, alors que la valeur de - 1,99 kcal/mole est obtenue à partir des données de LATIMER (6). La différence provient des écarts dans les valeurs adoptées pour l'enthalpie libre standard de dissolution de l'éthanol liquide dans l'eau.

2.1.2 - Thermodynamique des transformations de solutions aqueuses d'éthylène par oxydation.

L'intervention de réactifs chimiques redox, l'apport d'énergie électrique ou de rayonnement à des solutions aqueuses d'éthylène doit permettre de transformer, en particulier d'oxyder ou de réduire, ce soluté. Si les facteurs intensifs correspondant à ces apports sont suffisamment élevés le solvant aqueux peut également être transformé. Ainsi, l'intervention des propriétés redox de l'eau d'une part limite le domaine des potentiels redox accessibles dans ce milieu, d'autre part détermine les conditions qui régissent d'éventuelles transformations de C_2H_4, non plus par voie directe, mais sous l'action de produits très réactifs dérivés de l'oxydation de H_2O (cf § 2.2.2.3 et § 2.2.3.3). C'est pourquoi nous rappellerons ici brièvement les données disponibles à ce sujet.

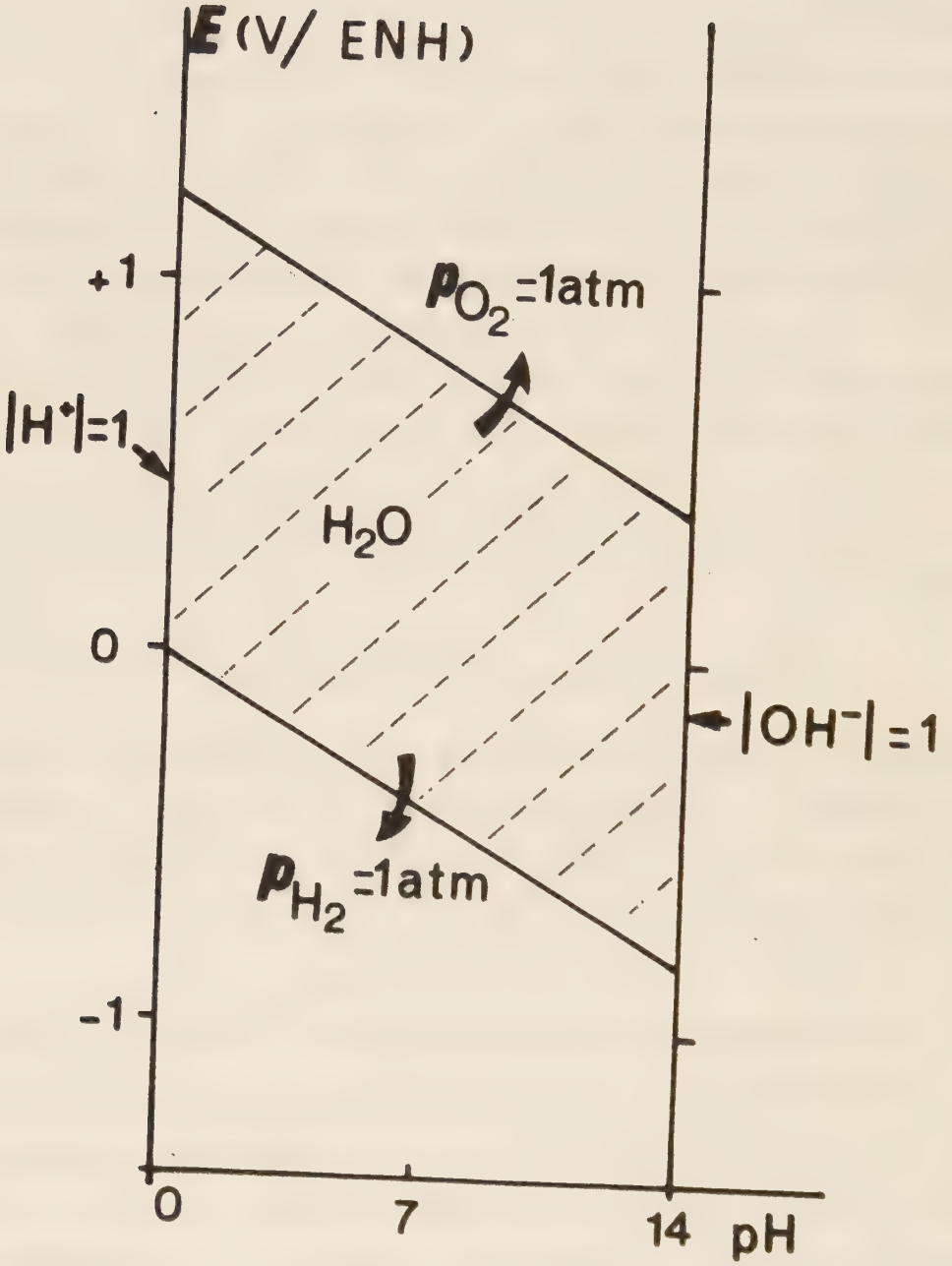


FIGURE 2. Diagramme thermodynamique d'équilibre de H_2O.

2.1.2.1 - Diagramme thermodynamique d'équilibre de l'eau et énergétique des réactions de formation de produits instables d'oxydation de l'eau.

Les conditions thermodynamiques standard de stabilité de l'eau sont définies par son diagramme thermodynamique d'équilibre à 25°C représenté par la figure 2 (7). Ce diagramme est délimité par les réactions suivantes :

- dissociation ionique de l'eau selon la réaction :

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ avec $K_i = |OH^-|\,|H^+| = 10^{-14}$ à 25°C

cette dissociation limite le domaine d'acidité accessible dans ce solvant entre pH= 0 et pH = 14 en prenant comme référence d'état d'acidité la solution où $|H^+| = 1$ ion-gramme par litre

- transformations de l'eau en ses éléments par oxydoréduction selon :

$2\,H_2O \rightleftharpoons O_2\uparrow + 4\,H^+ + 4e$

à cette réaction correspond un potentiel normal apparent par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH) à 25°C, chiffré par

$E° = 1^{v},229 - 0,059\ pH$

et $H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2e$ avec $E° = 0^{v},000 - 0,059\ pH$

Toutefois, puisqu'il est bien connu que la production de O_2 est cinétiquement bloquée au voisinage de son potentiel thermodynamique de formation, il est possible d'envisager de décomposer cette réaction globale en une succession d'étapes élémentaires, monoélectroniques ou faisant intervenir plus généralement un nombre de particules moindre que la réaction globale. C'est ainsi que, à pH = 0 la formation de O_2 peut être envisagée par la mise en série des réactions élémentaires suivantes

$$H_2O \rightarrow \begin{cases} OH \\ H_2O_2 \end{cases} \longrightarrow H_2O_2^+ \longrightarrow \begin{cases} O \\ O_2 \end{cases}$$

A pH = 14 cette séquence serait, compte-tenu des modifications d'états de protonation à l'équilibre acide-base des intermédiaires notables,

$$OH^- \rightarrow \begin{cases} O^- \\ HO_2^- \end{cases} \longrightarrow O_2^- \longrightarrow \begin{cases} O \\ O_2 \end{cases}$$

Les PK_A des transitions protoniques des intermédiaires redox instables ont été répertoriés (8), ce qui permet de donner un tableau complet des potentiels auxquels peuvent se faire à tout pH les réactions d'oxydation mono ou

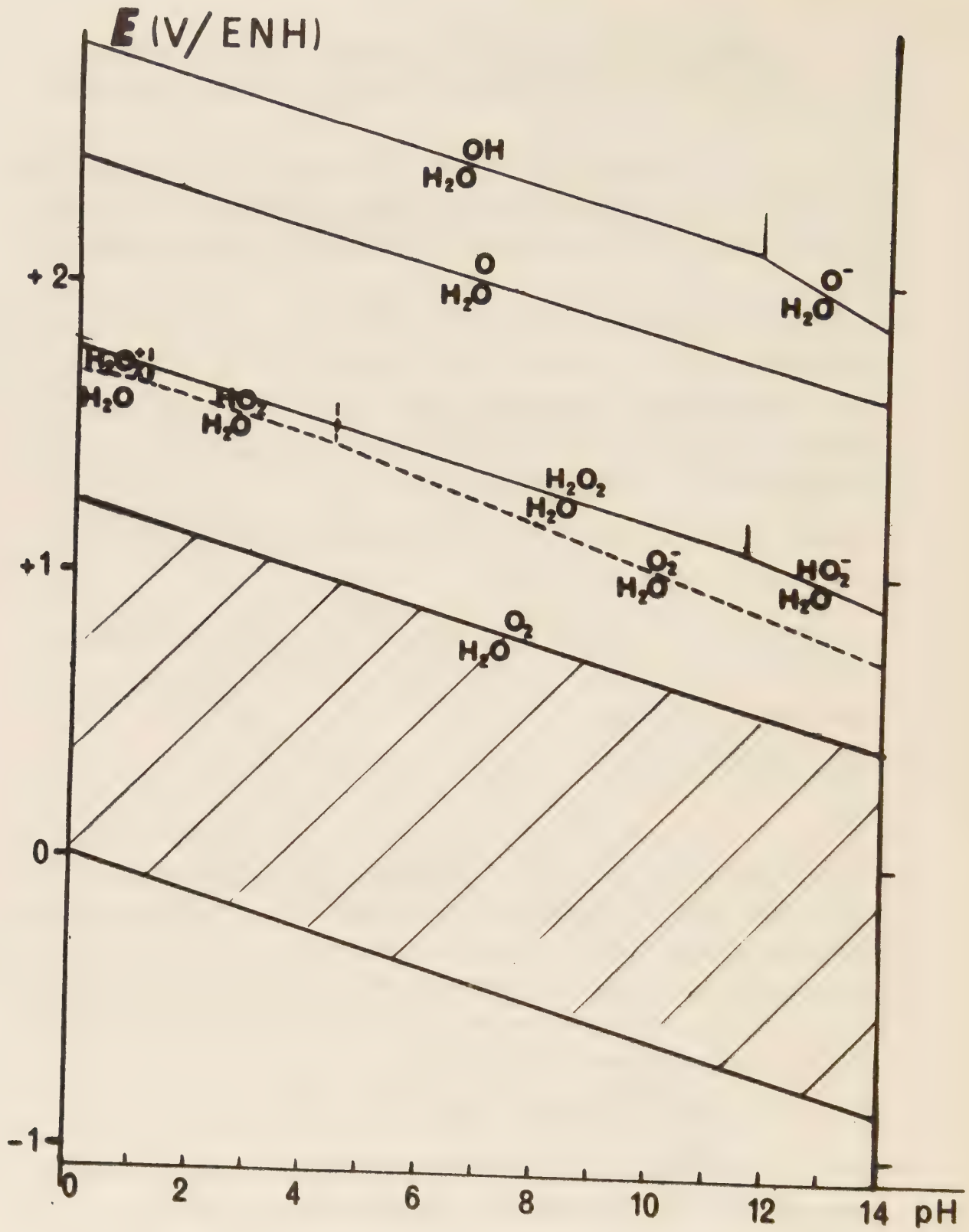


FIGURE 3. Diagramme thermodynamique des réactions d'oxydation de H_2O

pluriélectroniques permettant le passage plus ou moins complet par oxydation de l'eau à l'oxygène. Sur la figure 3 nous avons résumé ces données énergétiques relatives à la formation à partir de H_2O soit de O_2 soit des intermédiaires instables d'oxydation de H_2O. L'examen de ce diagramme montre par exemple que l'espèce OH, souvent invoquée dans les mécanismes d'oxydation des composés organiques en solution aqueuse, ne se forme en fait qu'à des potentiels très élevés (2,8 V/ENH à pH = 0).

Plus généralement, bien que toutes ces espèces intermédiaires d'oxydation soient métastables ou instables, on peut cependant admettre que, leur formation étant cinétiquement favorisée par le fait qu'elle implique l'échange d'un nombre d'électrons et de protons moindre que la formation de O_2, de telles espèces peuvent être formées. Elles pourront alors éventuellement intervenir dans les mécanismes d'oxydation chimique et électrochimique des composés organiques.

2.1.2.2 - Thermodynamique des réactions d'oxydation de solutions aqueuses d'éthylène.

En solution aqueuse, l'oxydation totale de l'éthylène devrait conduire à CO_2 selon

$$C_2H_4\ (g) + 4\ H_2O\ (liq) \rightleftharpoons 2\ CO_2\ (aq) + 12\ H^+ + 12e$$

D'après les données publiées pour les enthalpies libres de formation des composés moléculaires qui interviennent dans cette réaction et de l'hydrogène, le potentiel standard de cette réaction est + 0,093 V/ENH à pH = 0. Toutefois des produits d'oxydation intermédiaires entre C_2H_4 et CO_2 peuvent être imaginés en grand nombre et les données tabulées relatives aux enthalpies libres standard de formation en solution aqueuse de ces composés permettent de calculer également les potentiels thermodynamiques standard des réactions d'oxydation partielle de l'éthylène. Les enthalpies libres standard de formation publiées pour de tels produits ont été répertoriées dans le tableau 1.

2.1.2.2 a - Thermodynamique des principales réactions de transformations globales de l'éthylène en produits d'oxydation plus ou moins poussée.

Il est intéressant en premier lieu de préciser les potentiels normaux qui correspondent globalement à chacune des réactions de transfor-

Composés : formules	pK	$-\Delta G°_f$ (kcal) Corps pur	$-\Delta G°_f$ (kcal) Corps en solution aqueuse
H_2O (liq)		56,69 (Réf.5, 6)	
H_2O_2 (liq)			32,67 (5)
C_2H_4 (g)		- 16,282 (6)	
C_2H_2 (g)		- 50,00 (6)	
C_2H_5OH (liq)		41,77 (5, 6)	43,39 (5) ; 42,4 (4)
CH_3CHO (g)		31,96 (5)	33,38 (5)
CH_2OHCH_2OH (liq)		77,12 (5)	
CH_3COOH (liq)	4,65	93,75 (5) ; 93,8 (6)	95,48 (5) ; 95,51 (6)
CH_3COO^-			88,99 (5) ; 89,02 (6)
$CH_2OHCOOH$	3,83	125,57 (2)	132,12 (5)
CH_2OHCOO^-			126,9 (5)
CHOCOOH	3,46		116,7 (5)
$CHOCOO^-$			112,0 (5)
COOHCOOH (crist.)	1,25	166,8 (5, 6)	166,8 (6)
$COOHCOO^-$	4,3		165,12 (6)
$^-COOCOO^-$			161,3 (5) ; 159,4 (6)
CH_3OH (liq)		39,73 (5) ; 39,75 (6)	41,88 (5) ; 41,70 (6)
HCHO (g)		26,3 (5) ; 26,2 (6)	31,2 (5) ; 31,0 (6)
HCOOH (liq)	3,80	82,7 (5 et 6)	85,1 (5 et 6)
$HCOO^-$			80,0 (5 et 6)
CO_2 (g)	6,38	94,26 (5)	92,31 (5)
HCO^-_3	10,34		140,31 (5 et 6)
$CO_3^=$			126,22 (6)
H_2CO_3			149,00 (6)
CH_3COCH_3 (liq)		37,18 (5)	38,52 (6)

TABLEAU 1. Enthalpies libres de formation de quelques composés organiques.

pH	Réactions	E°
0 - 14	$C_2H_4\ g = C_2H_2\ g + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,73 - 0,059 pH
0 - 14	$C_2H_4\ g + H_2O_{liq} = CH_3CHO_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,152 - 0,059 pH
0 - 4,65	$C_2H_4\ g + 2\ H_2O_{liq} = CH_3COOH_{aq} + 4\ H^+ + 4\ e$	+ 0,017 - 0,059 pH
4,65 - 14	$C_2H_4\ g + 2\ H_2O_{liq} = CH_3COO^-_{aq} + 5\ H^+ + 4\ e$	+ 0,087 - 0,0757 pH
0 - 14	$C_2H_4\ g + 2\ H_2O_{liq} = 2\ HCHO_{aq} + 4\ H^+ + 4\ e$	+ 0,38 - 0,059 pH
0 - 3,88	$C_2H_4\ g + 3\ H_2O_{liq} = CH_2OHCOOH_{aq} + 6\ H^+ + 6\ e$	+ 0,157 - 0,059 pH
3,88 - 14	$C_2H_4\ g + 3\ H_2O_{liq} = CH_2OHCOO^-_{aq} + 7\ H^+ + 6\ e$	+ 0,194 - 0,0689 pH
0 - 6,38	$C_2H_4\ g + 3\ H_2O_{liq} = CH_3OH_{aq} + CO_{2aq} + 6\ H^+ + 6\ e$	+ 0,143 - 0,059 pH
6,38-10,34	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = CH_3OH_{aq} + HCO^-_{3aq} + 7\ H^+ + 6\ e$	+ 0,206 - 0,0689 pH
10,34 - 14	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = CH_3OH_{aq} + CO^{=}_{3aq} + 8\ H^+ + 6\ e$	+ 0,307 - 0,0787 pH
0 - 3,46	$C_2H_4\ g + 3\ H_2O_{liq} = CHOCOOH_{aq} + 8\ H^+ + 8\ e$	+ 0,201 - 0,059 pH
3,46 - 14	$C_2H_4\ g + 3\ H_2O_{liq} = CHOCOO^-_{aq} + 9\ H^+ + 8\ e$	+ 0,226 - 0,0664 pH
0 - 6,38	$C_2H_4\ g + 3\ H_2O_{liq} = HCHO_{aq} + CO_{2\ aq} + 8\ H^+ + 8\ e$	+ 0,165 - 0,059 pH
6,38-10,34	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = HCHO_{aq} + HCO^-_{3\ aq} + 9\ H^+ + 8\ e$	+ 0,212 - 0,0664 pH
10,34 - 14	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = HCHO_{aq} + CO^{=}_{3\ aq} + 10\ H^+ + 8\ e$	+ 0,288 - 0,0737 pH
0 - 3,8	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = 2\ HCOOH_{aq} + 8\ H^+ + 8\ e$	+ 0,219 - 0,059 pH
3,8 - 14	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = 2\ HCOO^-_{aq} + 10\ H^+ + 8\ e$	+ 0,274 - 0,0737 pH

TABLEAU 2. Données thermodynamiques des réactions globales d'oxydation de $C_2\ H_4$ en divers produits

pH	Réactions	E°
0 - 1,25	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = (COOH)_{2\ aq} + 10\ H^+ + 10\ e$	+ 0,189 - 0,059 pH
1,25-4,3	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = HOOCCOO^-_{aq} + 11\ H^+ + 10\ e$	+ 0,197 - 0,0649pH
4,3 - 14	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = (COO^-)_{2aq} + 12\ H^+ + 10\ e$	+ 0,2215 - 0,0708pH
0 - 3,8	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = HCOOH_{aq} + CO_{2aq} + 10\ H^+ + 10\ e$	+ 0,1435 - 0,059 pH
3,8-6,38	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = HCOO^-_{aq} + CO_{2aq} + 11\ H^+ + 10\ e$	+ 0,1655 - 0,0649pH
6,38-10,34	$C_2H_4\ g + 5\ H_2O_{liq} = HCOO^-_{aq} + HCO^-_{3aq} + 12\ H^+ + 10\ e$	+ 0,203 - 0,0708pH
10,34-14	$C_2H_4\ g + 5\ H_2O_{liq} = HCOO^-_{aq} + CO^{=}_{3aq} + 13\ H^+ + 10\ e$	+ 0,268 - 0,0767pH
0 - 6,38	$C_2H_4\ g + 4\ H_2O_{liq} = 2\ CO_{2\ aq} + 12\ H^+ + 12\ e$	+ 0,093 - 0,059 pH
6,38-10,34	$C_2H_4\ g + 6\ H_2O_{liq} = 2\ HCO^-_{3\ aq} + 14\ H^+ + 12\ e$	+ 0,156 - 0,0689pH
10,34 - 14	$C_2H_4\ g + 6\ H_2O_{liq} = 2\ CO^{=}_{3\ aq} + 16\ H^+ + 12\ e$	+ 0,257 - 0,0787pH

TABLEAU 2. suite

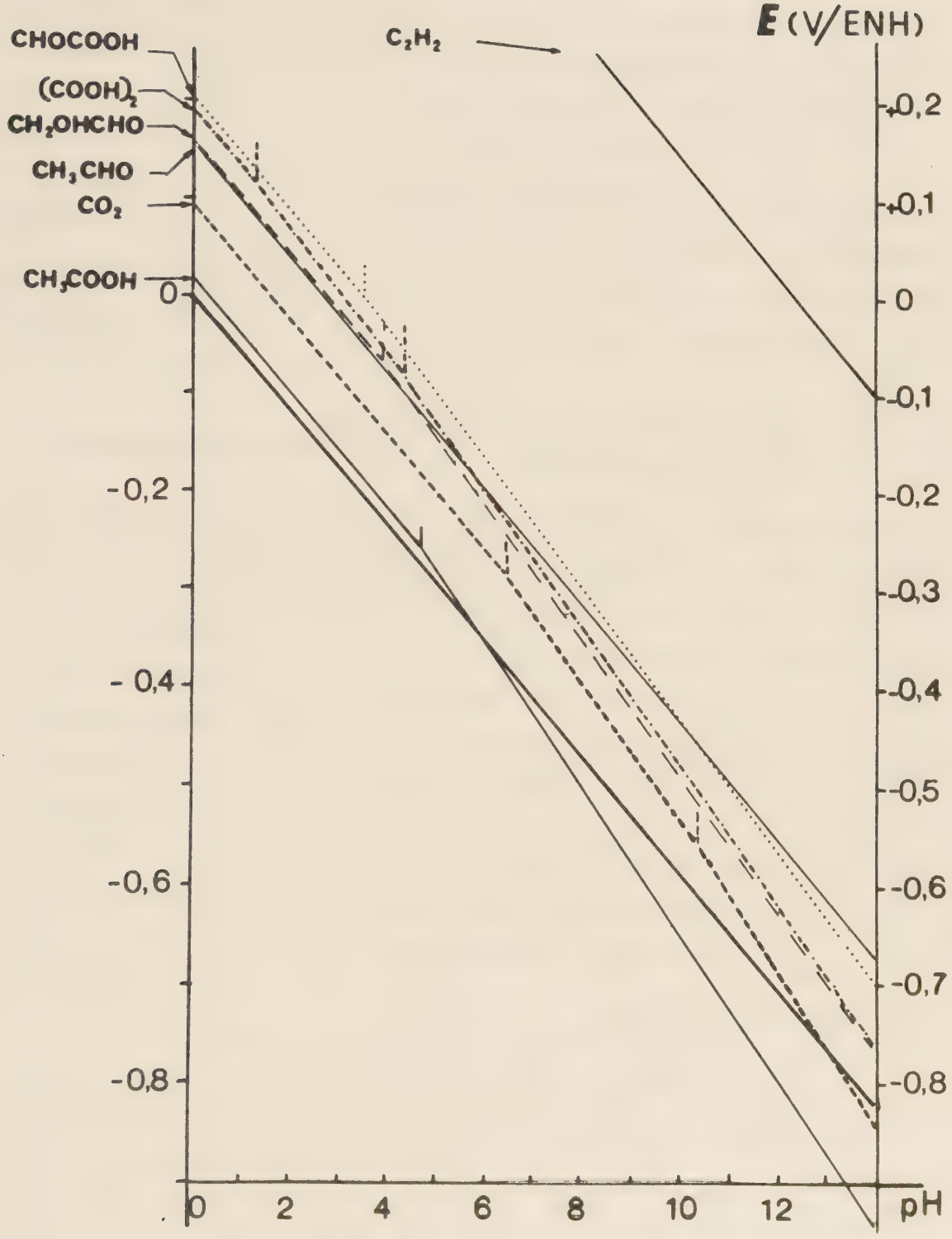


FIGURE 4. Diagramme thermodynamique de quelques réactions globales d'oxydation de $C_2 H_4$ en divers produits.

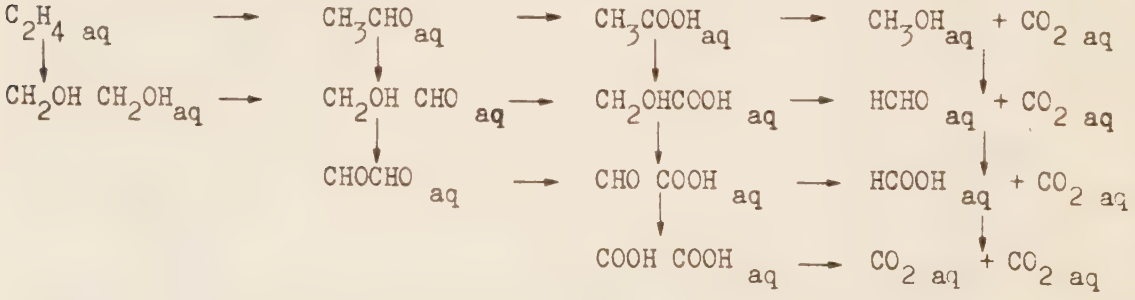
mation de l'éthylène en l'un ou l'autre de ses produits d'oxydation. Ces réactions globales, et leurs potentiels standard apparents sont donnés dans le tableau 2.

L'ensemble de ces relations permet de construire les diagrammes potentiel pH correspondant à ces diverses réactions globales d'oxydation ménagée de l'éthylène (figure 4). On remarquera que la plupart de ces réactions mettent globalement en jeu des potentiels redox peu supérieurs à ceux du couple H^+/H_2 et pourraient donc être thermodynamiquement réalisées en solution aqueuse. Par ailleurs les oxydations les plus faciles, thermodynamiquement, correspondent à la formation d'acide acétique et de gaz carbonique. Nous noterons également que l'acide acétique est le seul produit intermédiaire d'oxydation dont la réaction globale de formation mette en oeuvre des potentiels normaux inférieurs, à tout pH, à ceux du couple C_2H_4/CO_2.

2.1.2.2 b - <u>Thermodynamique des étapes biélectroniques d'oxydation progressive de l'éthylène</u>.

Toutes les réactions répertoriées au paragraphe précédent font cependant intervenir des échanges pluriélectroniques, les plus simples ne mettant en jeu que deux électrons. On doit donc penser que cinétiquement toutes ces réactions globales seront en fait bloquées aux potentiels qui les caractérisent thermodynamiquement. Ceci nous conduit à déterminer, à partir des mêmes données, les potentiels auxquels devraient thermodynamiquement s'effectuer les étapes, mettant en jeu au plus deux électrons à la fois, par lesquelles on peut envisager de passer progressivement de C_2H_4 à CO_2.

Le passage de l'éthylène au gaz carbonique par une succession d'étapes biélectroniques peut être décrit par le schéma suivant :



Il est possible de calculer les potentiels standard apparents correspondant à ces diverses étapes électroniques, sauf pour celles mettant en jeu $CH_2OHCH_2OH_{aq}$, $CH_2OH\ CHO_{aq}$ et $CHO\ CHO_{aq}$, car nous n'avons pu ni réunir, ni déterminer par le calcul, les enthalpies libres de formation de ces composés en solution aqueuse.

Différents chemins sont possibles pour passer de l'éthylène au composé final d'oxydation CO_2. Nous avons choisi de traiter le chemin suivant :

$$C_2H_4 \rightarrow CH_3CHO_{aq} \rightarrow CH_3COOH_{aq} \rightarrow CH_2OHCOOH_{aq} \rightarrow CHOCOOH_{aq} \rightarrow (COOH)_{2\ aq} \rightarrow 2\ CO_{2\ aq}$$

Ce choix nous a été suggéré par les résultats suivants notés dans la littérature pour l'oxydation électrochimique de l'éthylène ou de ses produits d'oxydation :

- l'électrooxydation ménagée de l'éthylène conduit à la formation de l'acétaldehyde essentiellement (9,10)
- l'électrooxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique est possible (11, 12)
- l'électrooxydation de l'acide acétique en gaz carbonique conduit aux acides glycolique, glyoxalique et oxalique comme produits intermédiaires ou sous produits (13, 14, 15, 16, 17)

Les réactions d'oxydation successives sont précisées dans le tableau 3 ainsi que les potentiels standard apparents correspondants.

Sur la figure 5 nous avons représenté les variations de ces potentiels avec le pH des solutions. De l'examen de ce diagramme il ressort tout d'abord que toutes les transformations envisagées sont thermodynamiquement accessibles en milieux aqueux et se font à des potentiels relativement bas. D'autre part, parmi les différents produits envisagés, on relève à nouveau que seuls CO_2 et CH_3COOH sont thermodynamiquement stables.

Toutefois bien que la prise en considération de telles étapes biélectroniques soit déjà plus satisfaisante que celle des réactions globales au point de vue cinétique, ces étapes correspondent néanmoins à des processus faisant intervenir plusieurs particules pour une molécule de réactif, généralement deux électrons et un ou deux protons. On sait que de telles réactions sont rarement observées en fait aux potentiels thermodynamiques qui les caractérisent. Il semble donc que l'on doive rechercher des schémas de réaction encore plus simples, faisant intervenir des étapes élémentaires soit à un électron, soit à deux électrons, soit à un proton,

	pH	Réactions	E°
1	0 - 14	$C_2H_4\ g + H_2O\ liq = CH_3CHO\ aq + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,152 - 0,059 pH
2	0 - 4,65	$CH_3CHO_{aq} + H_2O_{liq} = CH_3COOH_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	- 0,118 - 0,059 pH
2'	4,65 - 14	$CH_3CHO_{aq} + H_2O_{liq} = CH_3COO^-_{aq} + 3\ H^+ + 2\ e$	+ 0,023 - 0,0885 pH
3	0 - 3,83	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{liq} = CH_2OHCOOH_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,435 - 0,059 pH
3'	3,83-4,65	$CH_3COOH_{aq} + H_2O_{liq} = CH_2OHCOO^-_{aq} + 3\ H^+ + 2\ e$	+ 0,548 - 0,0885 pH
3''	4,65 - 14	$CH_3COO^-_{aq} + H_2O_{liq} = CH_2OHCOO^-_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,408 - 0,059 pH
4	0 - 3,46	$CH_2OHCOOH_{aq} = CHOCOOH_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,334 - 0,059 pH
4'	3,46-3,83	$CH_2OHCOOH_{aq} = CHOCOO^-_{aq} + 3\ H^+ + 2\ e$	+ 0,436 - 0,0885pH
4''	3,83-14	$CH_2OHCOO^-_{aq} = CHOCOO^-_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,323 - 0,059 pH
5	0 - 1,25	$CHOCOOH_{aq} + H_2O_{liq} = COOHCOOH_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,143 - 0,059 pH
5'	1,25-3,46	$CHOCOOH_{aq} + H_2O_{liq} = COOHCOO^-_{aq} + 3\ H^+ + 2\ e$	+ 0,179 - 0,0885 pH
5''	3,46-4,3	$CHOCOO^-_{aq} + H_2O_{liq} = COOHCOO^-_{aq} + 2\ H^+ + 2\ e$	+ 0,077 - 0,059 pH
5'''	4,3-14	$CHOCOO^-_{aq} + H_2O_{liq} = {}^-COOCOO^-_{aq} + 3\ H^+ + 2\ e$	+ 0,201 - 0,0885 pH
6	0 - 1,25	$H_2C_2O_4\ aq + 2\ H_2O\ liq = 2\ H_2CO_3\ aq + 2\ H^+ + 2\ e$	- 0,386 - 0,059 pH
6'	1,25-4,3	$H_2C_2O_4\ aq + 2\ H_2O\ liq = 2\ H_2CO_3\ aq + H^+ + 2\ e$	- 0,423 - 0,0295 pH
6''	4,3-6,38	$C_2O_4^{=}aq + 2\ H_2O\ liq = 2\ H_2CO_3\ aq + 2\ e$	- 0,546
6'''	6,38-10,34	$C_2O_4^{=}aq + 2\ H_2O\ liq = 2\ HCO_3^-\ aq + 2\ H^+ + 2\ e$	- 0,17 - 0,059 pH
6''''	10,34-14	$C_2O_4^{=}aq + 2\ H_2O\ liq = 2\ CO_3^{=}aq + 4\ H^+ + 2\ e$	+ 0,44 - 0,118 pH

TABLEAU 3. Données thermodynamiques de réactions biélectroniques d'oxydation progressive de C_2H_4 en CO_2.

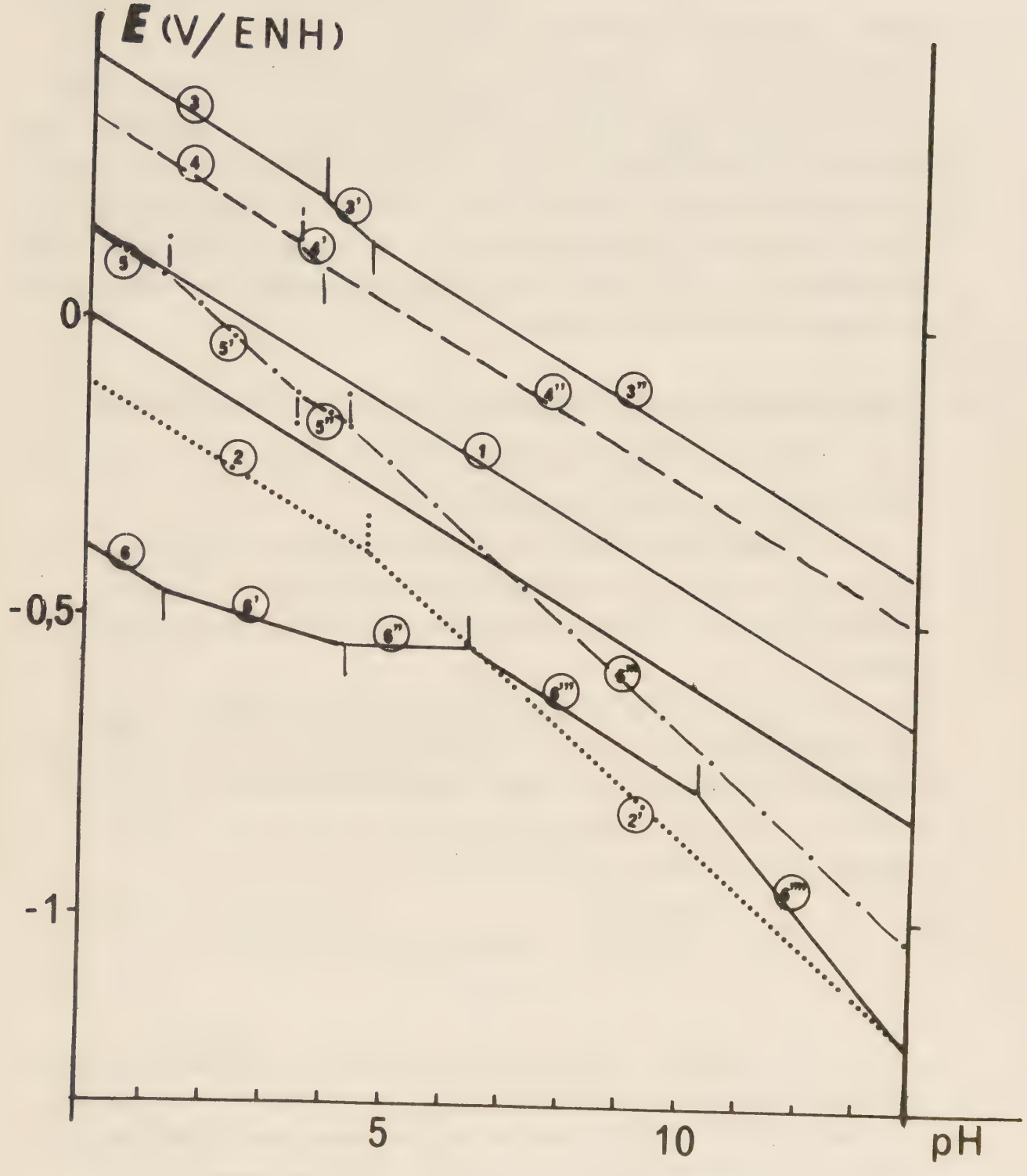


FIGURE 5. Diagramme thermodynamique de réactions biélectroniques d'oxydation progressive de $C_2 H_4$ en CO_2.

soit à un électron et un proton. De tels processus font apparaître des espèces intermédiaires extrêmement énergétiques dont la réactivité permet ensuite facilement la formation des produits envisagés. Nous ne pouvons malheureusement plus traiter thermodynamiquement de ces processus élémentaires puisque la quasi totalité des données énergétiques correspondant aux différentes espèces instables, de type ionique ou radicalaire, qui peuvent se former est inconnue. On peut en outre penser que la formation de ces espèces intermédiaires peut être favorisée par la présence, au sein du milieu, de catalyseurs ou, s'il s'agit d'oxydation électrochimique, par l'adsorption à l'anode du réactant par exemple.

2.2 - Etude bibliographique de l'oxydation de l'éthylène en solution aqueuse.

2.2.1 - Oxydation chimique de l'éthylène en solution aqueuse.

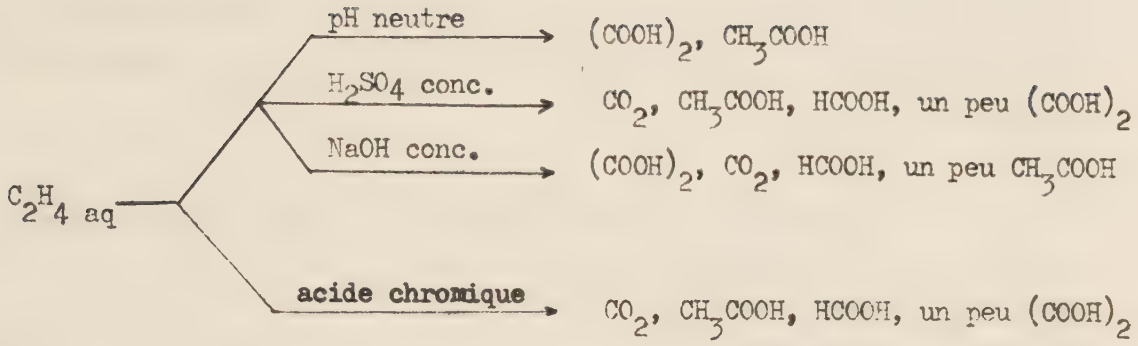
2.2.1.1 - Oxydation par les oxydants usuels.

D'une façon générale les oxydants classiques ($KMnO_4$, HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2, $KClO_4$, ...) oxydent l'éthylène en solution aqueuse en donnant des produits différents selon les conditions opératoires mises en oeuvre.

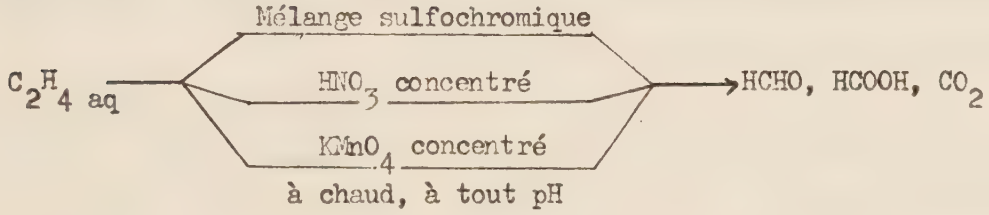
Ainsi, à froid, lorsque ces oxydants sont dilués, on obtient une oxydation ménagée de l'éthylène en éthylène-glycol. Une telle réaction est obtenue par $KMnO_4$ dilué en milieu basique, ou par une solution diluée de $KClO_4$ ou de H_2O_2 en présence d'un peu d'acide osmique (18, 19). La réaction globale s'écrit :

$$C_2H_4 \xrightarrow[H_2O]{/\text{oxydant}/} CH_2OH\ CH_2OH$$

Par contre, lorsque ces mêmes oxydants sont concentrés, l'oxydation de l'éthylène peut conduire à des réactions de coupure avec formation de formaldehyde, d'acide formique, de gaz carbonique même à côté d'acide acétique et d'acide oxalique. On peut résumer quelques oxydations de ce type par le schéma suivant (18) :

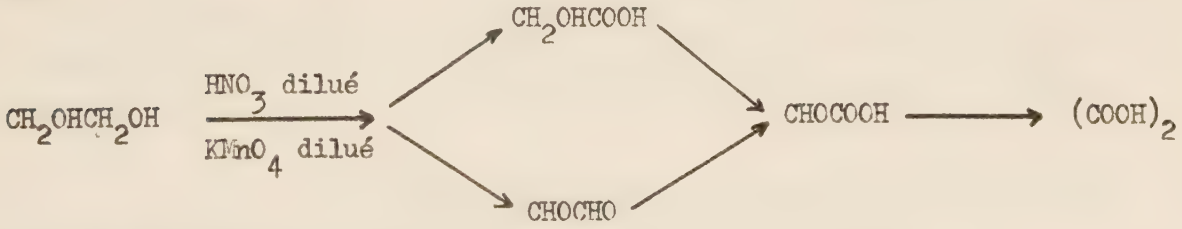


Citons encore (20) :

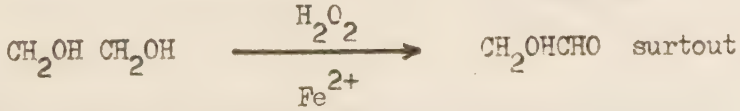


Tous ces produits d'oxydation ménagée de l'éthylène peuvent, comme le montre l'analyse thermodynamique, se transformer également.

Ainsi, le glycol est lui-même, en fait, oxydable selon le schéma :



Selon les conditions expérimentales on peut s'arrêter majoritairement à l'un ou l'autre de ces composés (18, 19, 20). On peut de même obtenir à partir du glycol, l'aldehyde glycolique :



Quant à l'acétaldehyde, son oxydation chimique conduit le plus souvent à l'acide acétique quand on emploie $KMnO_4$ ou encore le mélange sulfochromique. Dans certaines conditions on peut aussi obtenir du glyoxal, de l'acide glycolique, de l'acide oxalique,.. (18, 20).

De même, l'acide acétique peut être oxydé chimiquement. Il donne naissance aux formaldehyde, acide formique, gaz carbonique par oxydation par l'oxygène de l'air en présence d'ion métallique et en particulier du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}, mais peut donner par contre de l'acide oxalique en présence de permanganate ou de l'acide glyoxalique en présence d'eau oxygénée et de sulfate de fer (18).

Il apparaît donc que l'oxydation de l'éthylène en solution aqueuse, par les oxydants classiques, aboutit à la formation de tous les produits envisagés dans notre schéma d'étapes biélectroniques (cf §2.1.2.2.) à l'exception de l'acétaldehyde qui n'a jamais été signalé. Nous admettrons cependant que sa formation intervient, ceci pour expliquer la présence d'acide acétique. Nous avons vu en effet que l'acétaldehyde doit se transformer très facilement en acide acétique compte tenu des diagrammes d'équilibre thermodynamique précédemment décrits (figures 4 et 5).

On doit noter d'autre part que le premier processus biélectronique semble différent selon que l'oxydation est brutale ou douce : passage par l'éthylène-glycol dans le premier cas, par l'acétaldehyde probablement dans le second. Nous pouvons penser que les mécanismes primaires relatifs à ces deux types d'oxydation sont très certainement différents.

Enfin, nous constaterons que l'action de ces oxydants implique un apport d'énergie très supérieur à celui thermodynamiquement nécessaire pour les transformations décrites. Ceci confirme notre hypothèse que les oxydations globales considérées sont en pratique cinétiquement bloquées aux potentiels d'équilibre qui les caractérisent.

2.2.1.2 - Oxydation par les cations métalliques.

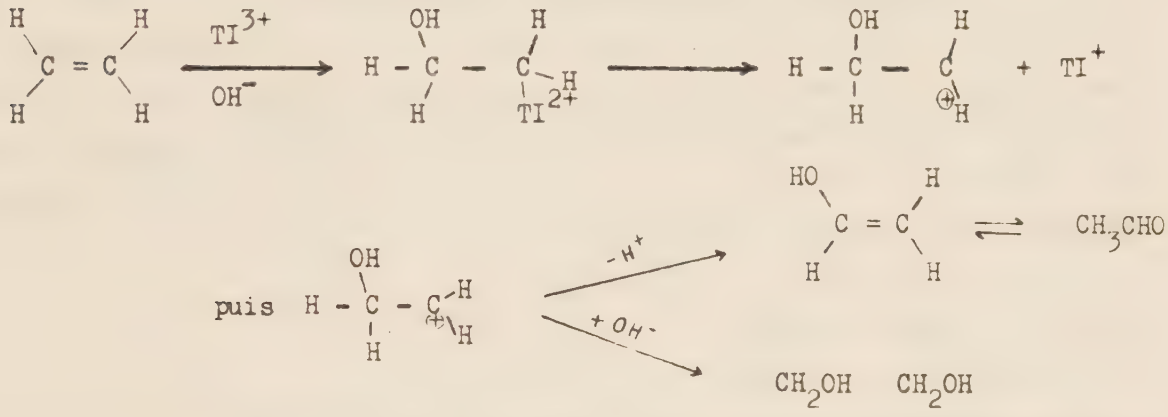
Dès 1831, ZEISE (21) mit en évidence un composé du platine II et de l'éthylène du type K ($Pt\ Cl_3\ C_2\ H_4$). Puis, divers auteurs signalèrent l'existence de complexes de coordination de l'éthylène avec différents cations métalliques, en particulier avec le platine Pt II (21 à 25), l'argent Ag I (26, 27), le mercure Hg II (28 à 31), le thallium Tl III (32) et le palladium Pd II (33 à 37).

Ces complexes de l'éthylène avec les cations métalliques peuvent être hydrolysés ; les produits obtenus sont alors d'une part des composés d'oxydation de l'éthylène et d'autre part le métal ou un cation de celui-ci de valence inférieure à la valence initiale. Ainsi les complexes de thallium conduisent à l'éthylène-glycol, le glyoxal, le glycolaldehyde, l'acide acétique,

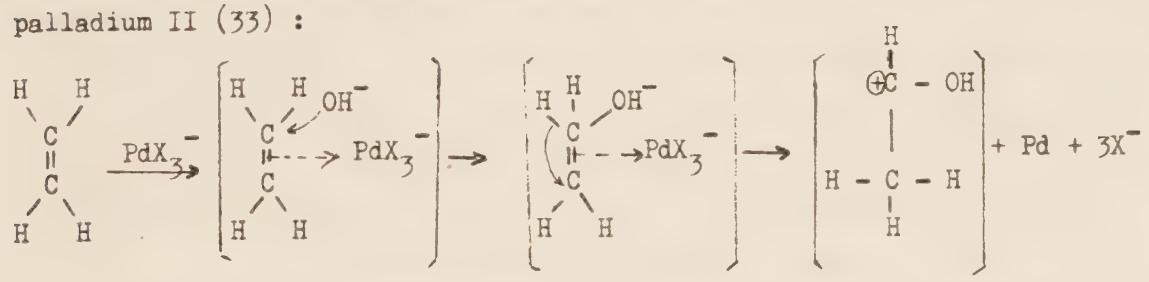
l'acide glycolique (32) tandis que les complexes du palladium donnent naissance à l'acétaldehyde essentiellement et à un peu d'acide oxalique, d'acide acétique et d'acide carbonique (33, 35, 36). Les sels complexes du platine donnent par hydrolyse des composés de même type (23, 25, 38).

Nous retrouvons donc là des produits caractérisés dans notre étude thermodynamique (cf § 2.1.2.2). Cependant, l'oxydation de l'éthylène par l'intermédiaire de ces complexes semble être beaucoup plus favorable du point de vue énergétique que celle par les oxydants classiques.

Des auteurs ont proposé des mécanismes pour cette oxydation, mécanismes qui, bien que souvent non justifiés thermodynamiquement ou cinétiquement par ces chercheurs, permettent de donner une vue, parmi d'autres, de ce que peut être le processus primaire de la réaction. Ainsi, pour l'oxydation de l'éthylène par le thallium III le mécanisme suivant a été proposé (32) :



Un autre type de mécanisme est donné pour l'oxydation de l'éthylène par le palladium II (33) :



et enfin

Ce dernier mécanisme, qui implique un transfert interne, sans libération intermédiaire, d'un ion hydrure du carbone attaqué par OH^- au carbone voisin, a été justifié par l'emploi d'eau deutérée comme solvant. Un tel mécanisme a également été proposé dans l'oxydation des oléfines par le mercure II (30).

On remarque donc que la formation de ces complexes cation métallique-éthylène a pour conséquence essentielle de favoriser l'apparition d'espèces instables d'oxydation de l'éthylène, carbocations dans les exemples décrits ci-dessus ; ceci favorise l'oxydation de l'éthylène du point de vue cinétique car le nombre de particules mises en jeu par molécule d'éthylène est faible.

2.2.2 - Oxydation radiolytique de solutions aqueuses d'éthylène.

2.2.2.1 - Généralités.

Des études sur l'oxydation de l'éthylène en solution aqueuse consécutive à l'action de rayonnements gamma issue du Co^{60} ont été menées par plusieurs chercheurs. De nombreux paramètres interviennent dans ces expériences : doses du rayonnement appliquées, pH des solutions, concentrations de l'éthylène, de l'oxygène, ... ; ceci justifie que les résultats présentés puissent être parfois très différents.

2.2.2.2 - Produits obtenus.

Ainsi, en l'absence d'oxygène dissous, l'irradiation de solutions aqueuses d'éthylène surmontées d'une pression d'éthylène égale à 1 atm conduit aux produits principaux suivants : acétaldéhyde, n-butyraldehyde, peroxyde d'hydrogène et un peu de polymère huileux (39), ou encore butane, hexane, octane, decane, acétaldehyde, n-butyraldehyde, éthanol, butanol, peroxyde d'hydrogène (40). Sous pression plus élevée d'éthylène les produits formés sont analogues mais la fraction de polymère est cette fois importante (41).

La présence d'oxygène tend, d'une manière générale, à inhiber la formation d'alcanes lourds et de polymères. Ainsi sous une pression totale de 1 atm pour la phase gazeuse $C_2H_4 - O_2$, les principaux produits mis en évidence sont des aldehydes tels que l'acétaldehyde, le formaldehyde et le glycolaldehyde ainsi que des péroxydes organiques et de l'eau oxygénée (39, 42, 43). Sous une pression totale plus forte, les produits formés sont l'acétaldehyde, l'acide acétique, l'éthanol et l'eau oxygénée (44, 45).

Nous remarquerons cette fois que, en plus des principaux produits formés qui sont l'acétaldehyde, le glycolaldehyde, le formaldehyde, l'acide acétique, existent des composés à squelette carboné comportant un nombre de carbone supérieur à 2 dont la présence ne peut être expliquée par un simple phénomène d'oxydation de l'éthylène.

2.2.2.3 - Mécanismes.

Cette fois les niveaux quantiques de l'énergie apportée sont suffisamment élevés pour provoquer la dissociation du solvant : l'irradiation d'une solution aqueuse par un rayonnement γ du Co^{60} provoque la formation des espèces suivantes :

$$H_2O \longrightarrow e_{aq} \ , \ OH \ , \ H \ , \ H_2O_2 \ , \ H_2$$

Nous rappellerons que l'électron solvaté ne réagit que très lentement sur l'éthylène, il est par contre détruit très rapidement par l'eau et ses éléments.

Les mécanismes envisagés présentent les particularités suivantes :

- les réactions sont de type radicalaire,
- l'éthylène, d'après les auteurs, ne subit pas de transformations directement du fait du rayonnement γ mais seulement de par l'action des espèces issues de la décomposition de l'eau par ce même rayonnement.

Dans les solutions désaérées le mécanisme proposé est du type radicalaire en chaînes :

(a) $CH_2 = CH_2 + OH \longrightarrow HO - CH_2 - CH_2^{\bullet}$ ($\xrightarrow{OX}$ $HOCH_2 - CH_2^{\bullet}$ $\longrightarrow$ $CH_3CHO + H^+$)

(b) $CH_2 = CH_2 + OH \longrightarrow H_2O + CH_2 = CH^{\bullet}$ ($\xrightarrow{C_2H_4}$ polymère)

(c) $CH_2 = CH_2 + H \longrightarrow CH_3 - CH_2^{\bullet}$ ($\xrightarrow{C_2H_4}$ polymère)

Par contre en présence d'oxygène le mécanisme impliquerait la formation de différents radicaux peroxy qui se transformeraient par réactions redox en divers produits ; les processus décrits sont les suivants :

(a) $CH_2 = CH_2 + OH \longrightarrow HO - CH_2 - CH_2^{\bullet}$

puis $HOCH_2CH_2^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OO^{\bullet}$

(c) $C_2H_4 + H \longrightarrow C_2H_5^{\bullet}$

puis $C_2H_5^{\bullet} + O_2 \longrightarrow CH_3CH_2O_2^{\bullet}$ $\Bigg\}$ $\xrightarrow{\text{Redox}}$ $\Bigg\{$ CH_3CHO, $HCHO$, CH_2OHCHO

(d) $H + O_2 \longrightarrow HO_2$

puis $C_2H_4 + HO_2 \longrightarrow HO_2CH_2CH_2^{\bullet}$

et $HO_2CH_2CH_2^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2CH_2CH_2O_2^{\bullet}$

Un mécanisme plus détaillé a même été proposé (45) pour justifier la formation des aldéhydes formique et acétique.

En fait, tous ces mécanismes, très complexes, ne sont pas toujours réellement justifiés par les résultats expérimentaux. Il est toutefois admis que les processus primaires sont bien du type radicalaire.

Une contribution intéressante à ces études mécanistiques de l'oxydation sous irradiations de solutions aqueuses d'éthylène a été apportée par le travail d'AHMAD (46). Cet auteur a défini le rôle des radicaux OH dans cette oxydation : les produits obtenus à partir de l'éthylène suite à l'attaque des OH sont le formaldéhyde, l'acide formique, le glycolaldehyde et des peroxydes. L'auteur fait remarquer l'absence de l'acétaldehyde dans ses expériences, ce qu'il interprête par la nécessité de l'intervention d'un des radicaux H ou HO_2 pour la formation de ce produit.

2.2.3 - Oxydation électrochimique de l'éthylène en solution aqueuse.

2.2.3.1 - Généralités.

Du point de vue industriel, les poles d'attraction de l'étude de l'électrooxydation de solutions aqueuses d'éthylène sont d'une part la préparation de l'éthylèneglycol par oxydation ménagée, d'autre part l'utilisation de cet hydrocarbure combustible de piles avec oxydation totale ou ménagée.

Ainsi, dès le début du siècle, la possibilité d'oxyder en solution aqueuse par voie électrochimique l'éthylène en éthylèneglycol et ses dérivés a été exploitée industriellement (47 à 50). Cette électrosynthèse est encore de nos jours l'un des modes de production de l'éthylèneglycol et ses dérivés (51 à 56), le procédé permettant en effet un contrôle assez aisé

de l'apport d'énergie nécessaire à l'oxydation.

L'oxydation électrochimique totale de l'éthylène en gaz carbonique a fait l'objet de nombreux travaux à partir de 1960 à propos des tentatives de développement des piles à combustibles. En effet, parmi les différents hydrocarbures utilisés comme combustibles l'éthylène permet de très bonnes performances (57 à 64). Le comportement électrochimique de l'éthylène à des électrodes de métaux nobles a été très étudié par diverses méthodes électrochimiques, intensiostatiques ou potentiostatiques, stationnaires ou transitoires, ... Les résultats des différents travaux publiés sont décrits dans les paragraphes suivants. Cependant nous noterons dès maintenant que, d'une manière générale, la nature des produits formés au cours de l'électrooxydation de l'éthylène à des électrodes solides dépend essentiellement de la nature du matériau d'électrode : éthylène-glycol et ses dérivés sur carbone, principalement acétaldéhyde sur or et palladium et uniquement gaz carbonique sur les métaux de la mine du platine. Les autres paramètres, à savoir le pH, le potentiel appliqué aux électrodes, la pression partielle d'éthylène, la température, influent surtout sur la cinétique de la réaction d'oxydation électrochimique et sur le rendement faradique de cette même réaction, soit, plus concrètement, sur le rendement de l'électrosynthèse en éthylèneglycol et sur les performances des piles à combustibles.

2.2.3.2 - Produits obtenus.

L'électrolyse de solutions aqueuses d'éthylène avec anode de carbone (graphite, carbone poreux,...) conduit à la formation de dichloro 1-2 éthane, 2 chloroéthanol ou oxyde d'éthylène quand l'électrolyte est un chlorure alcalin en milieu légèrement chlorhydrique (48 à 55). Par contre la formation d'éthylèneglycol est favorisée en milieu chlorure alcalin ou en milieu basique (52). Cette oxydation ménagée de l'éthylène en éthylèneglycol ou dérivés de ce composé a également été mise en oeuvre sur électrode de platine dans les mêmes milieux mais les rendements ont été plus faibles (49, 51).

Cependant, l'essentiel des travaux publiés sur l'électrooxydation de l'éthylène en solution aqueuse concerne l'utilisation de cet hydrocarbure comme combustible dans les piles. Seuls les métaux nobles purs ou leurs alliages permettent l'électrooxydation de l'éthylène. Les métaux suivants ont été employés comme matériau d'électrode :

- platine poli (9, 65 à 74)
- platine platiné (9, 57, 59 à 66 , 75 à 83)

- rhodium divisé (84)
- alliages platine-rhodium (85)
- rhodium, iridium, ruthénium (9, 71, 75)
- palladium (9, 63, 71, 75, 86 à 89)
- palladium palladié (57)
- or (9, 10, 71, 74, 75, 90, 91)
- alliages platine-or (74, 91, 92)

Le seul produit formé à des électrodes de platine, platine platiné, rhodium, iridium, palladium palladié est le gaz carbonique avec un rendement faradique proche de 100 %, que l'oxydation soit réalisée en pile ou en demi-pile. Dans les piles, les oxydations ont lieu à des électrodes compactes avec un matériau d'anode le plus souvent divisé et dispersé dans une matière inerte électrochimiquement. L'électrolyte est souvent constitué d'acide sulfurique ou phosphorique concentré ($\geqslant$5 N) (57, 59, 62, 64) ou encore de potasse concentrée (64). La température de travail est le plus souvent supérieure à 70°C (57, 59, 62, 64) afin d'augmenter la vitesse d'électrooxydation. Par ailleurs des électrolyses intensiostatiques à ces mêmes matériaux d'électrodes ont été aussi mises en oeuvre avec des montages à trois électrodes. Les milieux électrolytiques sont en général moins concentrés, acide sulfurique normal ou molaire (65, 71, 75, 77, 80, 82) et soude normale (65, 76, 77), que ceux utilisés dans les piles. Quant à la température, elle est toujours supérieure à 70°C en vue de l'exploitation des résultats obtenus pour la réalisation de piles à combustible.

Par contre, à des électrodes d'or ou de palladium poli, l'électrooxydation de l'éthylène n'est le plus souvent que ménagée, le gaz carbonique n'étant pratiquement jamais le produit principal de l'oxydation. Les résultats obtenus par les différents auteurs travaillant dans des conditions expérimentales sensiblement identiques, solution H_2SO_4 0,5 à 1,5 M/l et T = 80°C, font apparaître que le produit majoritaire est, à ces électrodes, l'acétaldéhyde. On relève cependant des divergences en ce qui concerne d'une part la nature des autres produits formés et d'autre part les rendements de formation de tous les produits.

Ainsi, en milieu sulfurique à des électrodes d'or poli DAHMS (71) trouve un rendement en CO_2 inférieur à 5 % ; l'acétaldéhyde est alors le produit majoritaire mais des quantités de propanal et d'acétone notables ont été mises en évidence. KUHN (9) quant à lui, fait état d'une conversion de l'éthylène en gaz carbonique, le rendement faradique de cette réaction

étant de 50 %, et en composés carbonylés, acétaldéhyde surtout et un peu d'acétone et de propanal. La formation de ces deux derniers composés est cependant mise en doute par LAI (10, 90) qui n'a identifié que l'acétaldehyde comme produit d'oxydation. Un autre groupe de chercheurs (91) note la formation de gaz carbonique -rendement faradique d'environ 20 %- et de quantités sensiblement égales d'acétaldehyde, d'acétone et de propanal. Peu de travaux, enfin, décrivent les milieux basiques : LAI (10, 90) n'a pu ni mettre quantitativement en évidence la formation de CO_2 ni identifier d'autres produits d'oxydation. Nous rappellerons, à ce sujet, que les densités de courant sont dans ces conditions expérimentales très faibles, d'où des difficultés pour la mise en oeuvre d'électrolyses donnant lieu à la formation de quantités dosables de produits d'oxydation.

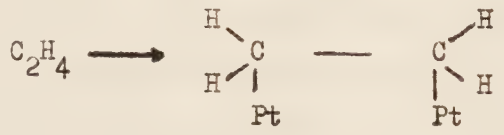
Les résultats obtenus à des électrodes de palladium poli sont encore plus diversifiés. Alors que DAHMS (71) et KUHN (9) signalent que les produits obtenus à ces électrodes sont, en nature et en quantité, identiques à ceux obtenus sur électrodes d'or, GOODRIDGE (86) ne rapporte que la formation d'acétaldehyde tandis que BLAKE (87) signale en plus de la présence d'acétaldehyde celle d'acide acétique, d'éthanol, de méthanol et même de butènes. Récemment GOODRIDGE (89) a montré que l'oxydation de l'éthylène à ce même métal conduisait majoritairement à la formation d'acétaldehyde en milieu acide.

En résumé, on peut distinguer, parmi les métaux nobles envisagés, deux familles de matériau d'électrode : la première, qui comprend le platine, le rhodium et l'iridium principalement, conduit à une électrooxydation totale de l'éthylène tandis que la seconde, qui comprend l'or et le palladium donne lieu à une électrooxydation ménagée de ce même hydrocarbure. Il apparaît donc au niveau de ces deux groupes de métaux une différence de propriétés électrocatalytiques. Comme il sera montré plus loin, l'électrooxydation de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes de métaux nobles est probablement régie par un processus d'adsorption. Or pour les deux familles de métaux envisagées, les énergies d'adsorption et de désorption correspondant à l'établissement ou à la destruction de liaisons Métal - "Oxygène" sont différentes, d'après (75) d'environ 20 kcal/mole. Ceci pourrait, en partie, permettre d'expliquer les différences de réactivité entre ces deux groupes de métaux.

2.2.3.3 - Mécanismes.

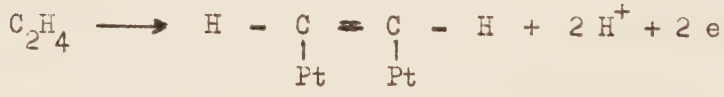
L'électroadsorption de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes de métal noble a été mise en évidence et étudiée par différentes techniques électrochimiques (67, 72, 80, 81, 84, 85) ou par emploi de radiotraceurs (78, 83). Elle a également été mise en évidence sur les électrodes frittées de piles à combustibles (60, 61, 62, 64, 79, 82).

De l'ensemble des résultats publiés il ressort que, pour le platine, la réaction d'adsorption est une réaction de remplacement de quatre molécules d'eau par une molécule d'éthylène (65, 66, 72, 75, 78, 80, 93). Il est généralement admis également que le taux de recouvrement de l'électrode par l'éthylène dépend du potentiel de l'électrode (66, 68, 83). Par contre de nombreuses controverses existent sur la nature même de cette adsorption. En effet certains chercheurs proposent un schéma d'adsorption associative (65, 66, 75, 78) du type :



tandis que d'autres (60, 62, 64, 68, 72, 76, 79, 80, 81, 93) admettent une adsorption dissociative du type :

ou encore



Certains de ces derniers auteurs ont d'ailleurs mis en évidence dans leurs expériences la formation d'hydrogène, d'éthane, de méthane à l'électrode et même de résidus carbonés sur cette électrode.

L'électroadsorption de l'éthylène sur les autres métaux nobles, bien que généralement admise (9, 10, 74, 75, 83, 90, 91) n'a jamais fait l'objet d'une étude systématique, exception faite pour le rhodium (84). Sur or et palladium, certains auteurs (10) font l'hypothèse d'une adsorption associative à quatre sites alors que, par ailleurs une interprétation ciné-

tique des résultats observés semble conduire à une adsorption à un site (71).

L'exploitation de ces résultats concernant l'adsorption de l'éthylène en vue de l'étude mécanistique de son électrooxydation sur anode de métal noble est donc assez aléatoire. D'une façon générale les interprétations mécanistiques proposées sont établies à partir de la détermination de paramètres cinétiques, avec l'hypothèse initiale, généralement admise en électrochimie, que l'étape élémentaire met en jeu l'échange d'un seul électron.

Sur platine, l'interprétation mécanistique admise par plusieurs auteurs (65, 73, 75, 77, 82) repose sur les considérations énergétiques et cinétiques suivantes :

- l'adsorption de l'éthylène est très rapide. Elle est associative,
- la courbe intensité-potentiel de l'électrooxydation, en régime stationnaire, de l'éthylène présente une région de TAFEL qui a des caractéristiques compatibles avec un transfert de charge simple comme étape élémentaire cinétiquement lente,
- cette étape lente, qui détermine la cinétique de la réaction, ne fait intervenir ni l'éthylène, ni un produit issu de cet hydrocarbure puisque les auteurs ont relevé que $\left(\frac{di}{d\,P_{C_2H_4}}\right)_{Ecst} < 0$.

Un mécanisme qui répond à ces conditions pourrait être le suivant :

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_{4\,ads}$$

$$\begin{cases} H_2O \xrightarrow{\text{lent}} OH_{ads} + H^+ + e \\ OH^- \xrightarrow{\text{lent}} OH_{ads} + e \end{cases}$$

puis

$$C_2H_{4\,ads} + OH_{ads} \longrightarrow C_2H_4OH \text{ (ou } C_2H_5^\bullet + H_2O)$$

$$C_2H_4OH + \ldots\ldots \longrightarrow \ldots\ldots\ 2\,CO_2 + 11\,H^+ + 11\,e$$

L'éthylène serait donc oxydée par l'intermédiaire d'un radical hydroxyl provenant de l'oxydation électrochimique du solvant. GREEN (76) a émis une interprétation mécanistique faisant intervenir une oxydation directe de

l'éthylène sur platine, en particulier lorsque le taux de recouvrement de l'électrode est faible.

Sur électrode d'or, des considérations d'ordre cinétique ainsi qu'une étude du rôle de l'eau par éléments deutérés ont permis à différents auteurs (10,71, 75, 90) de proposer les mécanismes suivants :

En milieu acide :

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4\,ads$$

$$C_2H_4\,ads \rightleftharpoons C_2H_4^+\,ads + e$$

$$C_2H_4^+\,ads + H_2O \xrightarrow{\text{lent}} C_2H_4\,OH_{ads} + H^+$$

puis $$C_2H_4\,OH_{ads} \longrightarrow C_2H_4O + H^+ + e$$

ou $$C_2H_4\,OH_{ads} \longrightarrow \cdots H_2O \cdots \longrightarrow CO_2\,,\ CH_3CHO + H^+ + e$$

Et en milieu basique :

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4\,ads$$

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_4\,ads + H_2O \xrightarrow{\text{lent}} C_2H_4\,OH_{ads} + H^+ + e \\ \text{ou}\quad C_2H_4\,ads + OH^- \xrightarrow{\text{lent}} C_2H_4\,OH_{ads} + e \end{array}\right\}$$

puis $$C_2H_4\,OH_{ads} \longrightarrow \cdots H_2O \cdots \longrightarrow CO_2 + H^+ + e$$

Ces mécanismes font donc intervenir une oxydation directe de l'éthylène. D'autres auteurs (9, 91) au contraire proposent un mécanisme dans lequel l'oxydation électrochimique concerne le solvant :

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4\,ads$$

$$H_2O \longrightarrow OH_{ads} + H^+ + e$$

$$C_2H_4\,ads + OH_{ads} \xrightarrow{\text{lent}} -CH_2O\,CH_3\,ads$$

puis $$-CH_2O\,CH_{3ads} \longrightarrow CH_3CHO$$

$$-CH_2O\,CH_{3ads} \longrightarrow -CH-CH_2^{\bullet} + H_2O \cdots\cdots \longrightarrow CO_2 + \cdots\cdots$$

Nous noterons dans ces propositions de mécanismes que les réactions qui imposent la cinétique en milieu acide sont de nature chimique.

Sur palladium enfin, alors que les premiers travaux (9, 71) laissaient à penser que les mécanismes étaient les mêmes que sur or, des travaux plus récents (87, 89) font état d'un phénomène de corrosion de l'électrode. Le mécanisme suivant est proposé :

$$Pd + C_2H_4\ sol^n \rightleftharpoons Pd\ C_2H_{4ads}$$

$$Pd\ C_2H_{4ads} \rightleftharpoons Pd\ C_2H_{4ads}^{+} + e$$

$$2\ Pd\ C_2H_4^{+}{}_{ads} \xrightarrow{lent} Pd\ (C_2H_4)^{++} + Pd$$

$$Pd\ (C_2H_4)^{++} \xrightarrow{H_2O} CH_3CHO + 2\ H^{+} + Pd$$

$$Pd\ (C_2H_4)^{++} \xrightarrow{C_2H_4} C_4H_8 + Pd\ (C_2H_4)_2^{++}$$

Cette fois donc le phénomène d'oxydation de l'éthylène est très probablement de nature chimique : seul le métal, sous forme d'un complexe avec l'éthylène est affecté par l'oxydation électrochimique.

2.2.3.4 - Conclusions.

Les données expérimentales actuelles ne permettent d'approcher que très partiellement le mécanisme de l'électrooxydation de l'éthylène, faute de pouvoir identifier à coup sûr les espèces intermédiaires forcément impliquées dans les mécanismes proposés.

Dans la plupart de ces mécanismes, l'éthylène n'est pas oxydé électrochimiquement mais chimiquement par le solvant ou des espèces provenant de l'électrooxydation du solvant. Pour admettre de tels mécanismes il faudrait envisager la formation de radicaux OH_{ads} même à des potentiels relativement bas alors que le potentiel thermodynamique de formation de ceux-ci est de + 2,8 V/ENH, ce qui est en fait peu vraisemblable. Par ailleurs il est remarquable que ces mécanismes ressemblent à ceux proposés dans les études radiolytiques. Dans ce dernier cas cependant, étant donnés les niveaux d'énergie mis en oeuvre, l'intervention de radicaux est évidemment beaucoup plus plausible.

On doit noter également que l'établissement de ces mécanismes n'est fait qu'à partir de considérations cinétiques. D'autre part, sur électrodes d'or en particulier, il est frappant de constater le petit nombre de produits identifiés obtenus par électrooxydation ménagée. A ce sujet nous rappellerons que les électrolyses ont été réalisées uniquement de manière intensiostatique et à température élevée. Il est alors évident que ces expériences ne peuvent guère donner d'indications réellement analysables en vue de l'élaboration d'un mécanisme.

2.3 - Conclusions de l'étude théorique et thermodynamique.

Cette étude fait apparaître que la nature des produits formés par oxydation de l'éthylène en solution aqueuse dépend des niveaux d'énergie apportés à cet hydrocarbure mais également, dans le cas de l'électrooxydation et de l'oxydation en présence de cations métalliques, de l'intervention de liaisons métal-produits organiques qui favorisent la transformation de cet éthylène. Il y a là d'ailleurs une certaine similitude avec les réactions d'oxydation catalytiques de ce même composé en phase gazeuse.

Nous avons pu remarquer également que les produits obtenus étaient, d'une manière générale, ceux qui ont été introduits par l'étude thermodynamique. Nous noterons cependant que leur formation nécessite plus d'énergie que ne l'indique le calcul, ce qui laisse à penser que la réaction est freinée, par exemple du fait du grand nombre de particules mises en jeu. Les interprétations mécanistiques font d'ailleurs apparaître des espèces intermédiaires instables très énergétiques de type radicalaire ou carbocation. Nous noterons que souvent ces espèces proviennent de la décomposition du solvant, la molécule d'éthylène, parfois excitée, jouant le rôle de récepteur de ces espèces instables.

Enfin, du point de vue électrochimique plus particulièrement, nous retiendrons que peu d'études systématiques, en fonction de divers paramètres, de l'électrooxydation de solutions d'éthylène ont été effectuées en vue de justifier éventuellement l'un ou l'autre des mécanismes proposés. C'est pourquoi nous avons en définitive retenu pour notre travail l'idée d'effectuer une étude systématique d'électrolyses à potentiel contrôlé en fonction de différents paramètres dont le pH, la température et le potentiel appliqué.

CHAPITRE TROIS

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACETYLENE PAR OXYDATION

L'oxydation de solutions aqueuses d'acétylène a été relativement peu étudiée. Quelques travaux concernant l'oxydation par voie radiochimique ou électrochimique ont cependant été publiés : alors que dans le premier cas l'intérêt de l'étude porte sur la nature du mécanisme d'oxydation, dans le second l'intérêt est d'ordre plus pratique et se place dans le contexte des piles utilisant les hydrocarbures comme combustibles. Nous noterons d'ores et déjà que ces oxydations sont plus complexes que celles répertoriées dans le cas de l'éthylène du fait d'une tendance assez marquée de l'acétylène à donner naissance, lors de son oxydation, à des corps condensés.

Après avoir décrit les propriétés de solubilité de l'acétylène dans les solvants aqueux, nous étudierons les propriétés thermodynamiques des solutions d'acétylène vis-à-vis de l'hydratation et de l'oxydation de cet hydrocarbure et enfin passerons en revue les travaux effectués par différents auteurs quant à son oxydation.

3.1 - Thermodynamique des solutions aqueuses d'acétylène.

3.1.1 - Solubilité et stabilité vis-à-vis de l'hydratation de l'acétylène en solution aqueuse.

La solubilité de l'acétylène dans des solutions aqueuses est nettement supérieure à celle de l'éthylène dans les mêmes milieux : ainsi, un litre d'eau pure dissout environ $5,5\ 10^{-2}$ mole d'acétylène, à la température de 15°C et sous une pression partielle d'acétylène égale à 1 atm.

Dans les mêmes conditions de température et de pression, la solubilité de l'acétylène dans différents milieux aqueux est bien connue (1) : par exemple elle est de 4.10^{-2} mole d'acétylène par litre de soude normale et de $4,6.10^{-2}$ mole d'acétylène par litre d'acide sulfurique normal.

La stabilité thermodynamique de l'acétylène dans l'eau vis-à-vis de son hydratation selon la réaction :

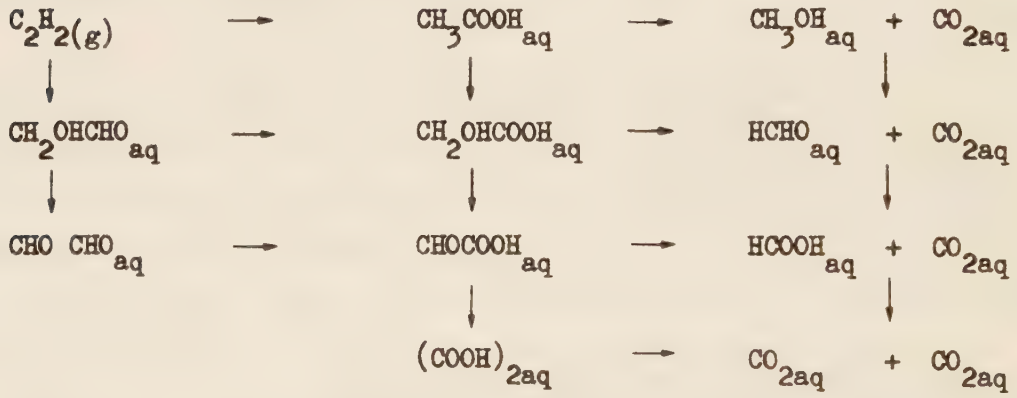
$$C_2H_2\ (g) + H_2O\ (liq) \rightleftharpoons CH_3CHO_{(aq)}$$

peut être chiffrée par $\Delta G° = -26{,}69$ kcal/mole selon les données de LATIMER (6).

3.1.2 - Thermodynamique des transformations des solutions aqueuses d'acétylène par oxydation.

Des travaux décrivant l'oxydation de solutions aqueuses d'acétylène il ressort, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, que les produits d'oxydation simples formés sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus lors de l'oxydation de solutions aqueuses d'éthylène.

Nous pouvons, comme nous l'avions fait pour l'éthylène, élaborer le schéma d'étapes biélectroniques d'oxydation suivant :



Ce schéma est en fait très semblable à celui décrit dans le chapitre précédent en remarquant que l'acétylène et l'acétaldehyde sont des produits de même niveau d'oxydation, le second étant obtenu par simple hydratation du premier.

Comme pour l'éthylène, les potentiels afférant à chacune des réactions de passage global de l'acétylène à chacun des produits cités peuvent être calculés à partir des données publiées par ailleurs (tableau 1). Il en est de même pour ceux caractérisant chacune des transformations biélectroniques proposées.

Cependant, comme dans le cas de l'éthylène, nous concluerons que ces schémas ne sont pas satisfaisants car ils ne tiennent pas compte des contraintes cinétiques des réactions. Il est en effet raisonnable de penser que les réactions élémentaires ne peuvent être que monoélectroniques simples, monoélectroniques avec un couplage protonique ou biélectroniques simples et qu'elles doivent mettre en jeu des espèces instables de type radicalaire ou ionique très énergétiques dont les données thermodynamiques ne nous sont malheureusement pas connues à ce jour.

3.2 - Etude bibliographique de l'oxydation de l'acétylène en solution aqueuse.

3.2.1 - Oxydation chimique de l'acétylène en solution aqueuse.

Les produits d'oxydation de l'acétylène en solution aqueuse par les oxydants classiques sont sensiblement les mêmes que ceux rencontrés dans le cas de l'éthylène (18). Ainsi $KMnO_4$ conduit aux acides formique, carbonique et oxalique en proportions variables selon les conditions expérimentales, c'est-à-dire selon la concentration de l'oxydant, la température, le pH de la solution. L'acide chromique oxyde l'acétylène en solution aqueuse majoritairement en acide acétique tout comme les perchlorates en présence d'acide osmique ; dans ce dernier cas on note également un peu d'acide glyoxalique et d'acide glycolique. Par contre l'acide acétique est quasiment le seul produit formé lorsque l'acétylène est oxydé par l'eau oxygénée ou le persulfate en présence de sulfate mercureux en milieu acide sulfurique dilué. Nous noterons encore la possibilité de former du glyoxal par oxydation par l'acide nitrique en présence d'ions mercuriques.

Il apparaît donc que cette oxydation de l'acétylène en solution aqueuse par les oxydants classiques permet d'obtenir la plupart des produits envisagés dans le schéma d'étapes biélectroniques proposé.

3.2.2 - Oxydation radiolytique de solutions aqueuses d'acétylène.

Les travaux relatant l'oxydation radiochimique consécutive à l'effet de rayonnement γ sur des solutions aqueuses d'acétylène sont peu nombreux (94 à 98).

Nous rappellerons que, dans les solutions aqueuses préalablement désaérées les produits formés sont selon CLAY (94) le formaldehyde, l'acétaldehyde, le crotonaldehyde et un peu de glycolaldehyde alors que FITI (97, 98) rapporte la formation d'un peu de glyoxal et d'un polymère blanc de formule approchée $(C_2H_4O)_n$.

Lorsque les solutions n'ont pas été désaérées (94, 95) les produits obtenus sont le glyoxal, des peroxydes organiques et l'eau oxygénée. La formation de polymère est alors complètement inhibée.

Les mécanismes proposés sont de type radicalaire. Comme pour l'éthylène, seul le solvant est affecté par le rayonnement γ, et les radicaux alors formés réagissent sur les molécules d'acétylène pour donner des radicaux carbonés. Nous ne décrirons pas ces mécanismes ici.

3.2.3 - Oxydation électrochimique de l'acétylène en solution aqueuse.

L'électrooxydation de l'acétylène en solution aqueuse présente peu d'intérêt du point de vue industriel ; cette oxydation peut être :

- ménagée en acide acétique (99),
- totale en gaz carbonique lorsque l'acétylène est employé comme combustible de pile. Les performances de ces piles sont d'ailleurs très inférieures à celles utilisant comme combustible d'autres hydrocarbures en particulier l'éthylène.

L'électrooxydation de solutions aqueuses d'acétylène à des électrodes de platine platiné est totale (60, 62, 75, 77, 100) selon la réaction globale :

$$C_2H_2 + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,CO_2 + 10\,H^+ + 10\,e$$

Le rendement faradique de la réaction est de 100 % en milieu acide et supérieur à 95 % en milieu basique (100).

Comme pour l'éthylène, l'oxydation électrochimique de l'acétylène en solution aqueuse à des électrodes de platine est régie par un phénomène d'adsorption (60, 62,72, 81,100). La nature de cette adsorption est également discutée : associative selon les uns (100), dissociative selon d'autres (60, 72, 81) avec deshydrogénation et selfhydrogénation spontanées.

Un mécanisme, reposant sur des considérations cinétiques, a été proposé (100) pour les milieux H_2SO_4 N à 80°C :

$$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H_{2\,ads}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_2O \longrightarrow OH_{ads} + H^+ + e \\ OH^- \longrightarrow OH_{ads} + e \end{array} \right.$$

$$C_2H_{2\,ads} + OH_{ads} \xrightarrow{\text{lent}} C_2H_2OH \quad (\text{ou } C_2H^{\bullet} + H_2O)$$

$$C_2H_2OH \cdots\cdots \xrightarrow{H_2O} CO_2 , H^+ , e$$

Nous noterons cette fois encore que les processus primaires sont de type radicalaire. Par ailleurs, nous signalerons que le radical $C_2H^{\bullet}$ invoqué ci-dessus pourrait se former par un phénomène d'adsorption dissociative(60).

Sur électrodes d'or, les produits obtenus par électrooxydation d'acétylène en solution H_2SO_4 N à 80°C sont le gaz carbonique, avec un rendement faradique de 60 %, et un polymère brun-noir déposé sur l'électrode (101). En milieu de soude normale à 80°C le rendement en gaz carbonique est de 80 %, le polymère semble quant à lui être passé en solution (101). Une étude analytique de ce polymère semble devoir conduire à une formule du type $\left(- \underset{|}{\overset{H}{C}} = \underset{|}{\overset{OH}{C}} - \underset{|}{\overset{H}{C}} = \underset{|}{\overset{OH}{C}} - \right)$. On notera également l'absence de tout autre produit d'oxydation, en particulier de produits à fonctions carbonylées. Plus récemment cependant, des chercheurs ont noté que l'électrooxydation de l'acétylène en solution H_2SO_4 1,5 M , à 80°C, conduisait vraisemblablement à la formation de corps carbonylés en plus du gaz carbonique et d'un polymère (91). Cependant ils n'ont à ce jour publié aucune étude quantitative de cette réaction.

Après une étude des paramètres cinétiques en fonction de la température, du pH de la solution, de la pression partielle de l'acétylène, JOHNSON (101) a proposé le mécanisme suivant en milieu acide :

$$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H_{2\,ads}$$

$$H_2O \xrightarrow{\text{lent}} OH_{ads} + H^+ + e$$

$$C_2H_{2\,ads} + OH_{ads} \longrightarrow \cdots\cdots \longrightarrow CO_2 , H^+ , e , \text{résine}$$

Cette fois encore donc les auteurs proposent un mécanisme qui repose sur une électrooxydation de l'eau suivie d'une attaque chimique du radical hydroxyl sur la molécule d'hydrocarbure.

En conclusion, nous voyons que cette électrooxydation de l'acétylène à des électrodes solides est probablement assujettie à un phénomène d'électrocatalyse.

Il est à noter également que peu de travaux décrivent l'oxydation de solutions aqueuses d'acétylène à des électrodes d'or en particulier pour ce qui concerne la nature et le rendement des produits formés en fonction de différents paramètres. Ce sera là, comme pour l'éthylène, un des buts de notre travail.

CHAPITRE QUATRE

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ETHYLENE A DES ANODES D'OR

Nous avons montré, dans la première partie de cet exposé, que l'oxydation de solutions aqueuses d'éthylène devait, d'après les résultats publiés aussi bien que d'après les données énergétiques, faire intervenir plusieurs intermédiaires relativement stables avant d'atteindre le stade d'oxydation totale correspondant à la formation de gaz carbonique.

Le travail que nous avons entrepris a consisté d'une part à la mise en évidence des différents produits intermédiaires qui interviennent effectivement dans l'électrooxydation de l'éthylène, d'autre part en l'étude de l'influence de divers paramètres sur les conditions de formation de ces produits. Ces études ont débuté par une analyse des courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses d'éthylène à différentes électrodes métalliques et se sont poursuivies, le choix de l'or comme matériau d'anode ayant été fait, par des études analytiques directes des produits formés au cours d'électrolyses à potentiel contrôlé.

On doit noter que notre objectif de recherche est ainsi tout à fait différent de celui de la majorité des auteurs qui ont précédemment étudié le comportement électrochimique de solutions aqueuses d'éthylène en vue de l'emploi de cet hydrocarbure comme combustible de piles et se sont donc attachés à obtenir une oxydation aussi complète que possible. Il en découle que les données recueillies jusqu'alors directement exploitables pour notre travail sont très peu nombreuses.

Il en résulte également que notre point de vue nous a conduit à adopter des conditions d'études sensiblement différentes de celles employées jusqu'alors.

C'est ainsi que notre étude de l'électrooxydation de solutions aqueuses d'éthylène à diverses électrodes solides, en régime quasi-stationnaire, a été conduite le plus souvent à température ambiante alors que toutes les expériences décrites dans la littérature étaient menées à des températures supérieures à 70°C.

Ce choix de la température de travail nous a amenés à utiliser

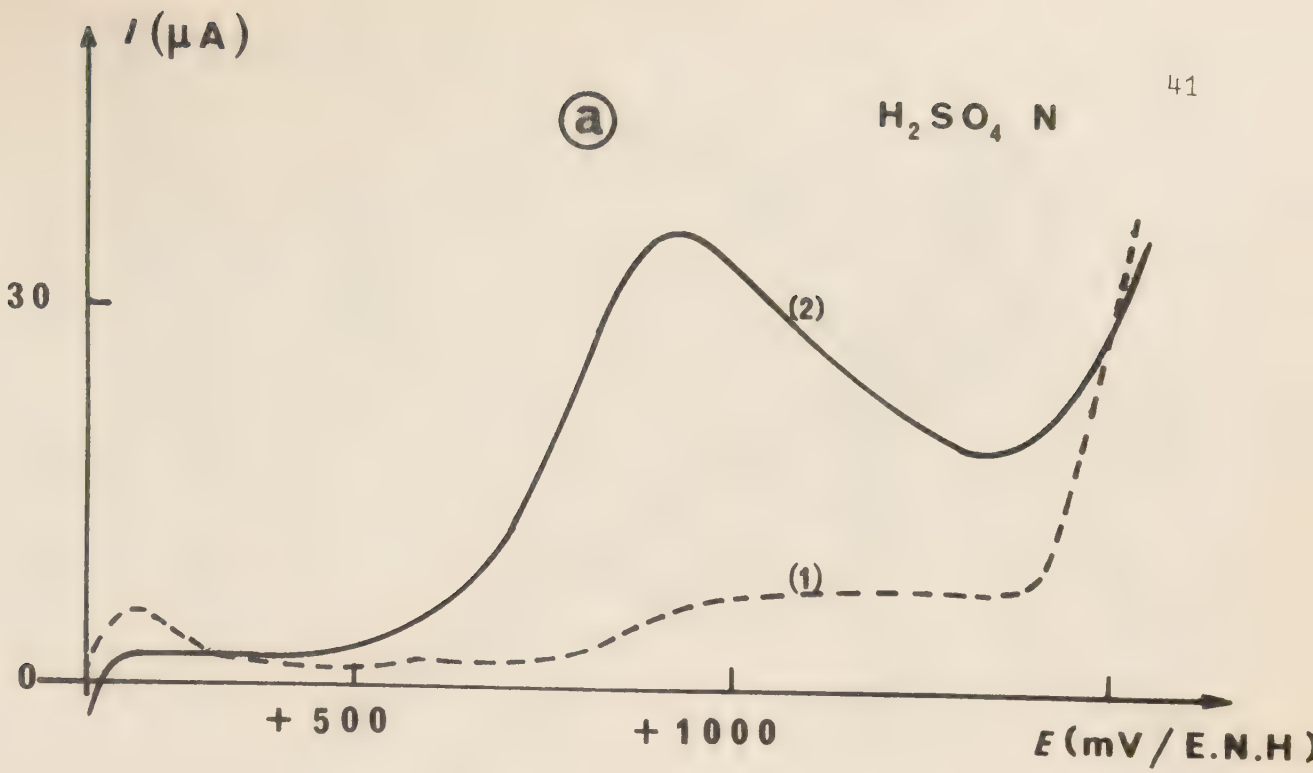
l'or comme matériau d'électrode. En effet, à température ambiante, nous n'avons pu mettre en évidence de façon certaine et exploitable l'électro-oxydation de l'éthylène par tracé de courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses, tamponnées en pH, de ce composé à des électrodes de platine poli, de palladium poli ou palladié, de carbone vitreux enfin. Les travaux publiés rapportent que cette réaction a lieu à des températures de l'ordre de 80°C tout au moins (65, 71, 75, 76, 77, 87, 88) tant en milieu acide que basique.

A des électrodes de platine platiné, l'électrooxydation de l'éthylène est par contre observable dès la température ambiante. La figure 6 représente les courbes intensité-potentiel d'oxydation obtenues à ces électrodes en solution sulfurique normale et en solution de potasse normale. Une représentation semi-logarithmique de ces courbes est données sur la figure 7. On constate que les courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'éthylène ne présentent pas de palier de diffusion mais un maximum d'intensité de courant, le potentiel de ce maximum étant respectivement de + 900-50 mV/ENH pour le milieu acide et de + 100 mV/ENH pour le milieu basique. Ces résultats sont en accord avec ceux décrits par les autres chercheurs. D'après ces derniers, l'oxydation de l'éthylène sur platine platiné est totale, nous n'avons pas, pour cette raison, tenté d'approfondir les résultats partiels décrits ci-dessus.

A des électrodes d'or enfin, matériau sur lequel des oxydations ménagées sont réputées possibles, à l'électrooxydation de l'éthylène correspond une densité de courant relativement importante même à température ambiante. Nous avons donc choisi ce métal comme matériau d'électrode.

Dans ce chapitre, après avoir décrit l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues à ces électrodes d'or pour l'électrooxydation de solutions saturées d'éthylène en milieu acide sulfurique normal, puis dans différentes solutions tamponnées en pH, nous nous efforcerons de décrire l'allure de ces courbes et leurs déplacements en intensité et potentiel sous l'influence de différents paramètres (pH de la solution, température de travail, concentration en éthylène, vitesse de balayage des potentiels, ...)

Dans un second stade, nous avons exploité ces données pour définir les conditions dans lesquelles doit être menée l'électrolyse à potentiel contrôlé de solutions aqueuses d'éthylène en vue de l'analyse qualitative et quantitative des produits obtenus. Nous décrirons donc les résultats de ces études analytiques et tenterons d'établir un lien entre les deux groupes de résultats ainsi disponibles.



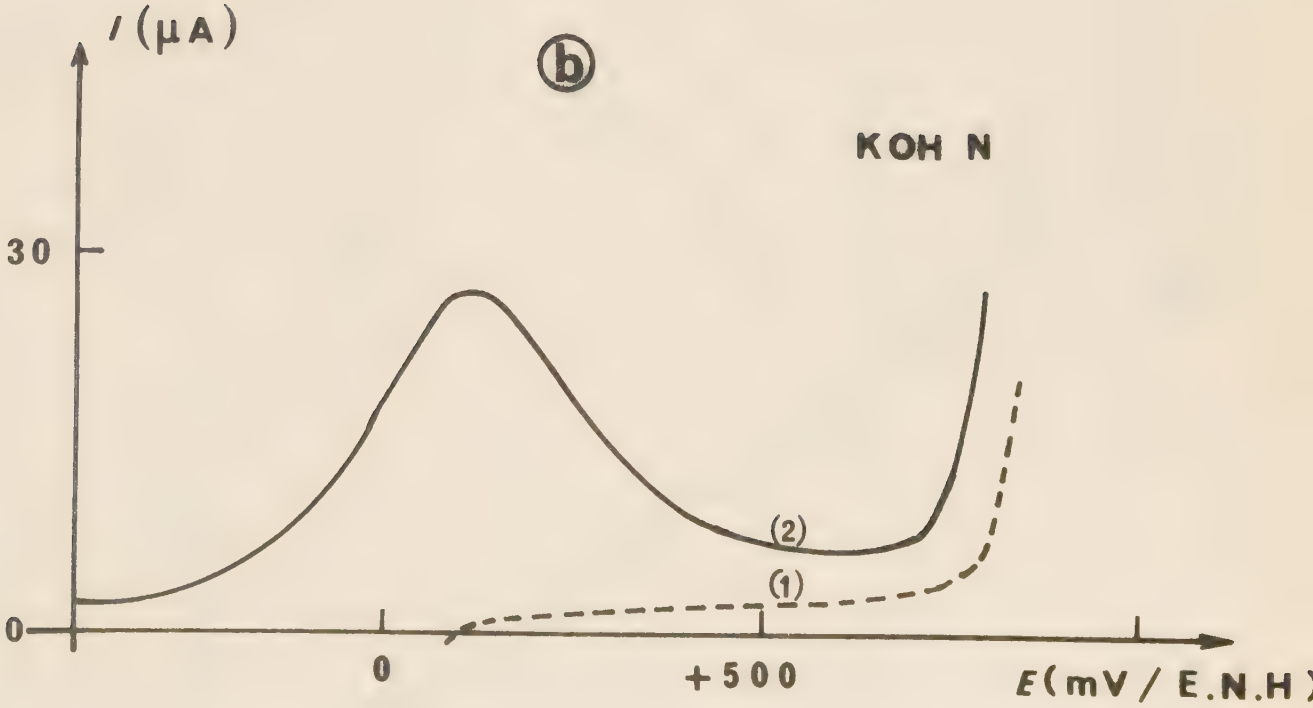


FIGURE 6. Courbes Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes de platiné-platiné, de solutions aqueuses d'éthylène. (T = 20°C)

a (1) $H_2 SO_4$ N

a (2) $H_2 SO_4$ N saturé de $C_2 H_4$

b (1) KOH N

b (2) KOH N saturé de $C_2 H_4$

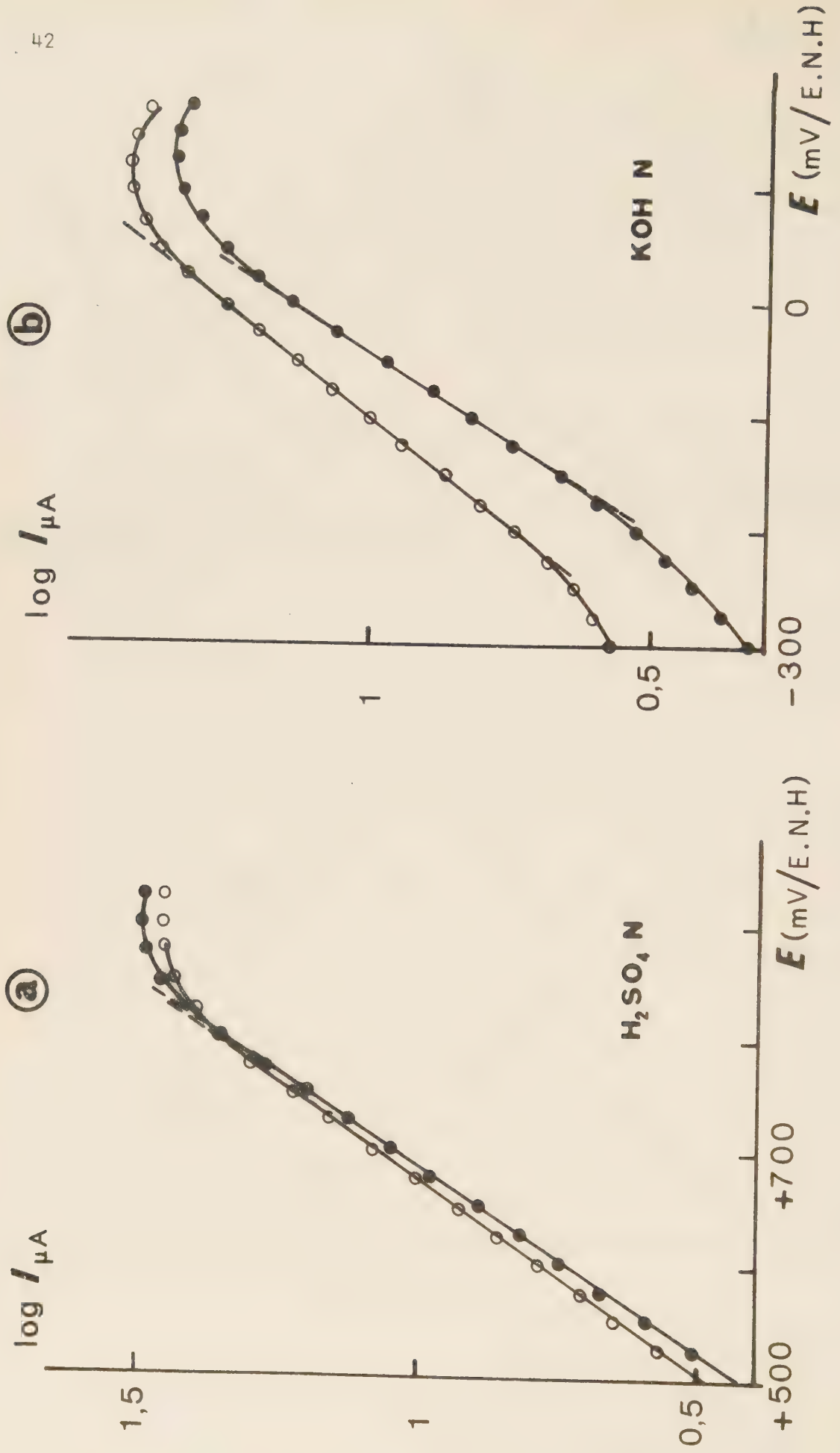


FIGURE 7. Représentation semilogarithmique de courbes intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes de platine platiné, de solutions aqueuses d'éthylène (T ≈ 20° C).

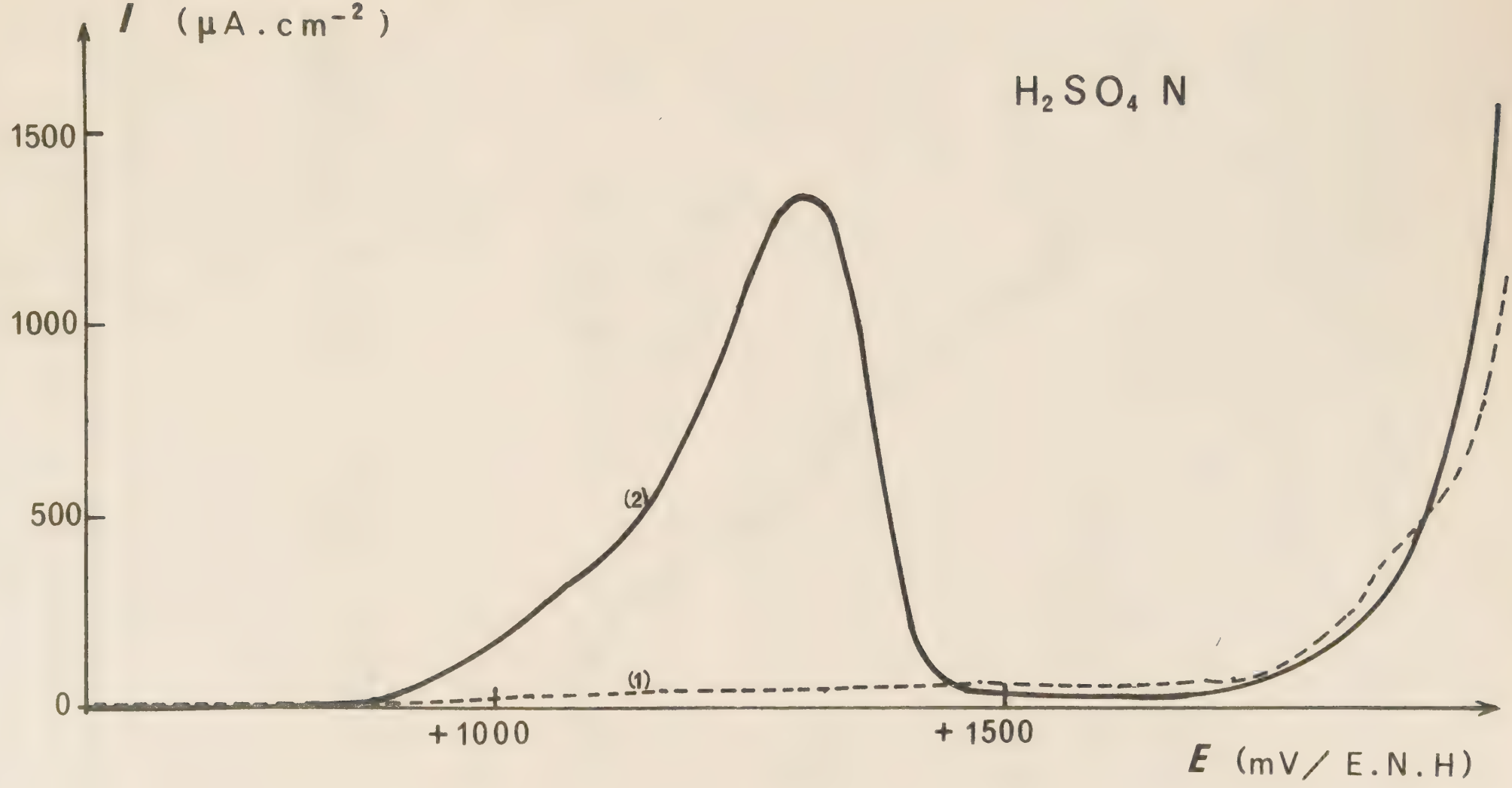


FIGURE 8. Courbe Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses d'éthylène (T = 25° C)
(1) $H_2 SO_4$ N ; (2) $H_2 SO_4$ N saturé de $C_2 H_4$

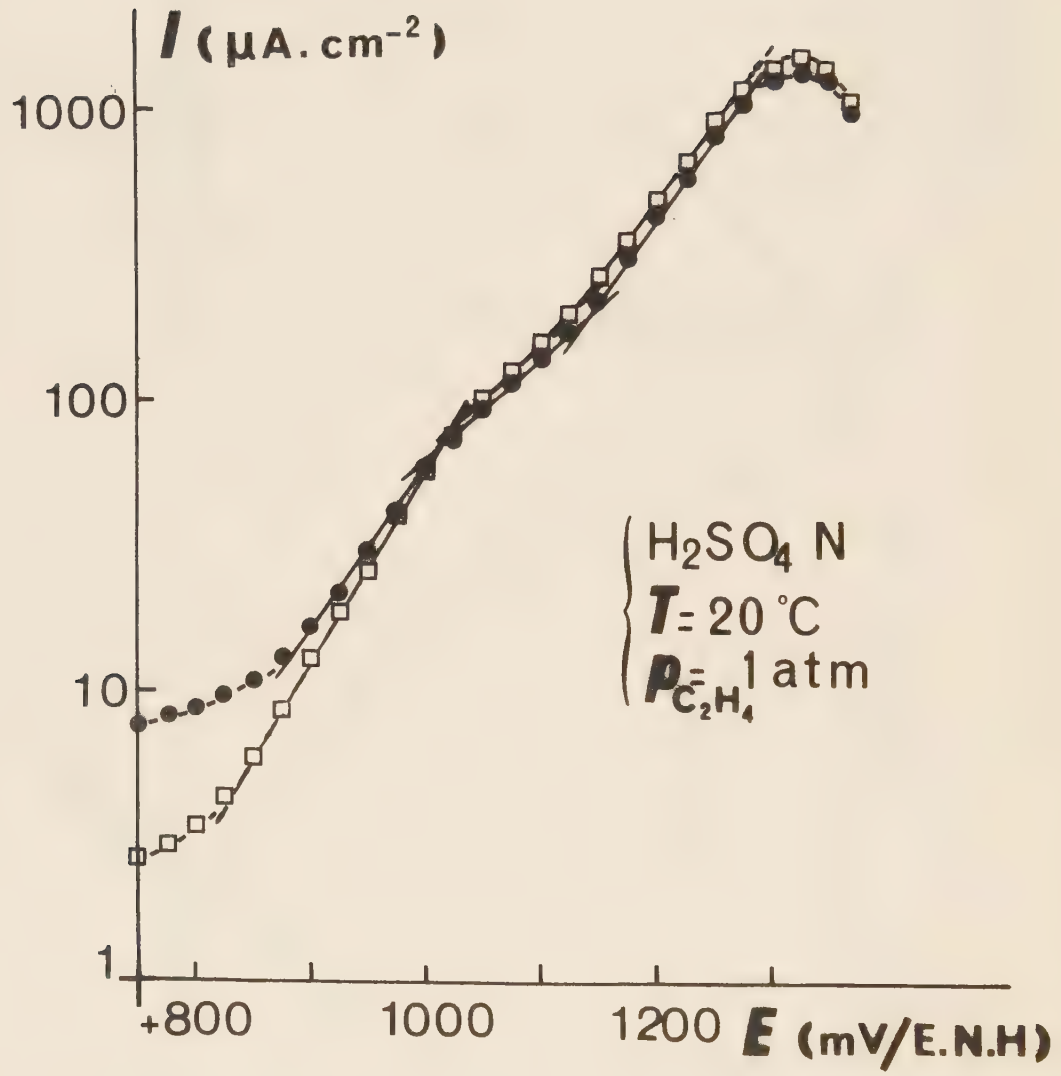


FIGURE 9. Représentation semilogarithmique de courbes Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses sulfuriques de $C_2 H_4$.

□ microélectrodes de diamètre 1 mm

• microélectrodes de diamètre 5 mm

4.1 - Etude des courbes intensité-potentiel à des microélectrodes d'or de solutions aqueuses d'éthylène.

4.1.1 - Forme des courbes intensité-potentiel

4.1.1.1 - Allure générale des courbes.

Le tracé des courbes a été, dans un premier temps, effectué à 20°C, en régime quasi stationnaire avec une vitesse de balayage des potentiels de 66,6 mV à des électrodes d'or tournantes à section de fil ou à disque pour des solutions d'éthylène tamponnées en pH et saturées sous une pression partielle d'éthylène comprise entre 0,05 et 1 atm. (Cf. Annexe expérimentale 7.1).

Ces courbes intensité-potentiel ont l'allure générale indiquée par la figure 8 qui se réfère à une solution tamponnée par H_2SO_4 N. Cette figure représente d'une part la courbe d'oxydation de l'électrolyte seul, d'autre part la courbe d'oxydation de l'électrolyte saturé d'éthylène. La comparaison de ces deux courbes montre sans conteste que l'éthylène s'oxyde à une électrode d'or poli dans les conditions expérimentales décrites. La courbe est caractérisée par une montée en courant relativement peu rapide et par un maximum de courant.

Une représentation semi-logarithmique de ces courbes, comme le montre la figure 9, conduit à délimiter, en milieu H_2SO_4 N, trois zones de potentiel où la variation du logarithme de la densité de courant débité avec le potentiel peut être confondue avec une tangente d'inflexion de la courbe et devient donc sensiblement linéaire.

L'éthylène présente donc un comportement électrochimique fondamentalement différent à des électrodes de platine platiné et à des électrodes d'or. En effet la figure 9 conduit à envisager la possibilité de deux mécanismes de réaction selon le potentiel appliqué à l'anode d'or, tout au moins en milieu acide, alors que dans les mêmes conditions expérimentales le mécanisme semble être unique à des électrodes de platine platiné (figure 7 .a). Des courbes intensité-potentiel, à des électrodes d'or, semblables ont été récemment publiées (74) alors que jusqu'ici les autres travaux décrits (9, 71, 91) faisaient mention de courbes qui ne font apparaître, en milieu acide, qu'une seule zone de potentiel d'oxydation de l'éthylène.

4.1.1.2 - Modifications des courbes intensité-potentiel sous l'influence de divers paramètres physiques et chimiques.

L'allure générale des courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses d'éthylène à des électrodes d'or, telle qu'elle est représentée

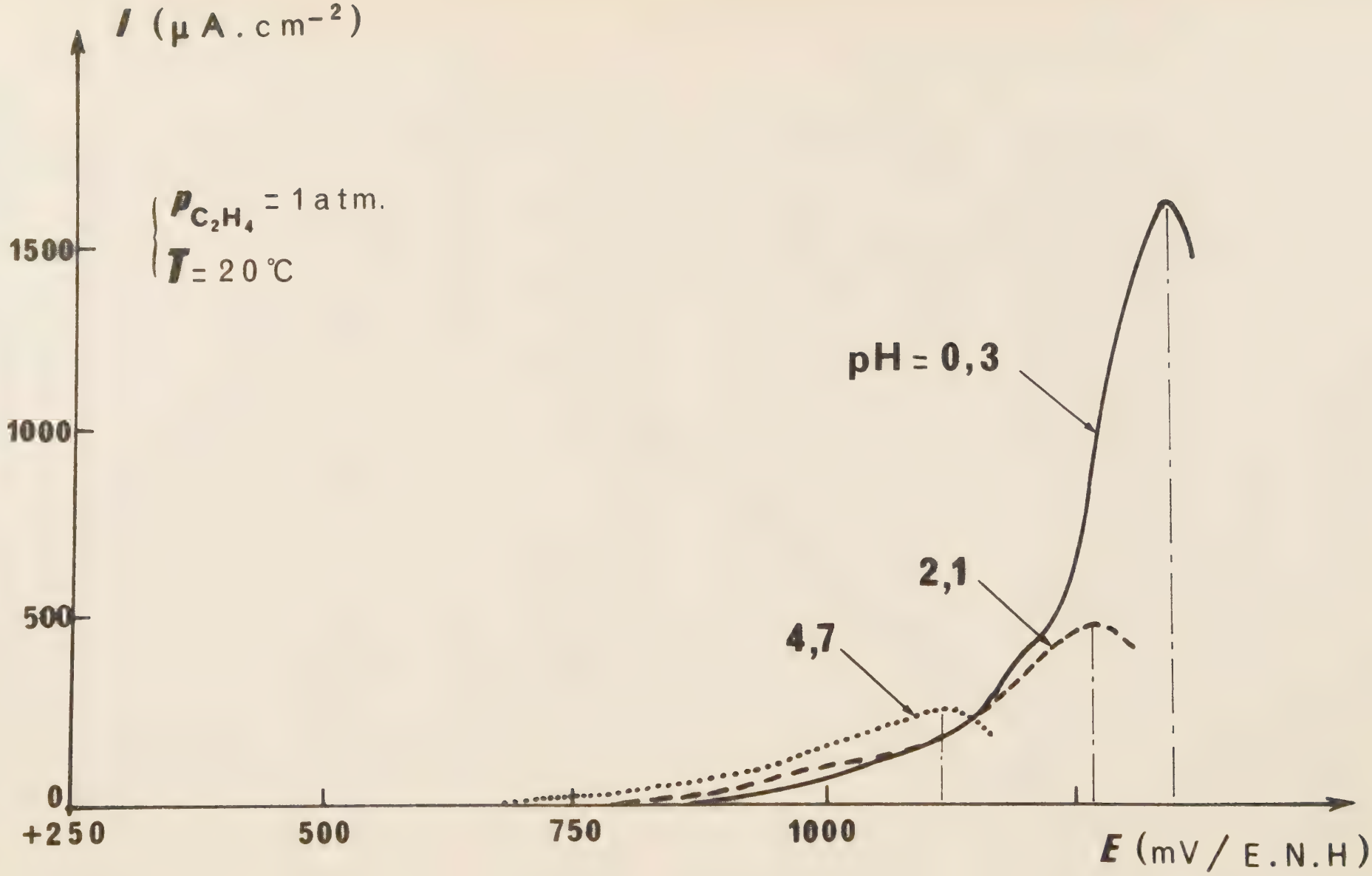


FIGURE 10. Courbes Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses d'éthylène tamponnées à différents pH.

sur la figure 8 se conserve sensiblement si on modifie différents paramètres physiques ou chimiques.

Tous les autres paramètres étant fixés, des traitements divers de l'électrode (nettoyage mécanique ou électrochimique) se traduisent seulement par une modification en valeur absolue des densités de courant. Cependant, à condition d'appliquer toujours le même traitement à l'électrode avant le tracé des courbes (Cf. Annexe Expérimentale 7.1), celles-ci présentent des densités de courant reproductibles à environ 10 % près.

L'influence du pH se traduit à la fois par un déplacement de potentiel du maximum de courant et par des variations importantes du courant d'oxydation.

L'influence de la température affecte essentiellement, de manière importante, les densités de courant d'oxydation.

L'influence de la concentration d'éthylène se traduit également par une variation du courant d'oxydation.

Ce dernier est aussi affecté de manière générale par la modification de la vitesse de balayage des potentiels.

Nous passerons en revue de façon systématique l'influence de tous ces paramètres.

4.1.2 - Etude de l'influence du pH, la température et la pression partielle d'éthylène étant fixées.

A 20°C, pour les pH inférieurs à 7, les courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'éthylène en solutions tamponnées, surmontées d'une pression partielle d'éthylène égale à 1 atm, présentent la même allure générale que celle décrite en milieu sulfurique normal (figure 10). On note que, dans cette zone de pH, le potentiel correspondant au maximum d'intensité se déplace vers les potentiels moins positifs selon une pente de variation d'environ -0,06 volt par unité de pH lorsque celui-ci augmente. On note également que la densité maximale du courant d'oxydation décroît au fur et à mesure de l'augmentation du pH.

Nous remarquerons que, dans tous les cas des milieux tamponnés en pH acide ($pH < 2,2$), la représentation semi logarithmique des courbes intensité-potentiel fait apparaître trois zones de potentiel, indépendantes du pH, dont les potentiels frontières sont respectivement égaux à + 0,8 et + 0,97 V/ENH pour la première, + 0,97 et + 1,12 V/ENH pour la seconde et enfin + 1,12 V/ENH et potentiel du maximum de courant pour la troisième. Il

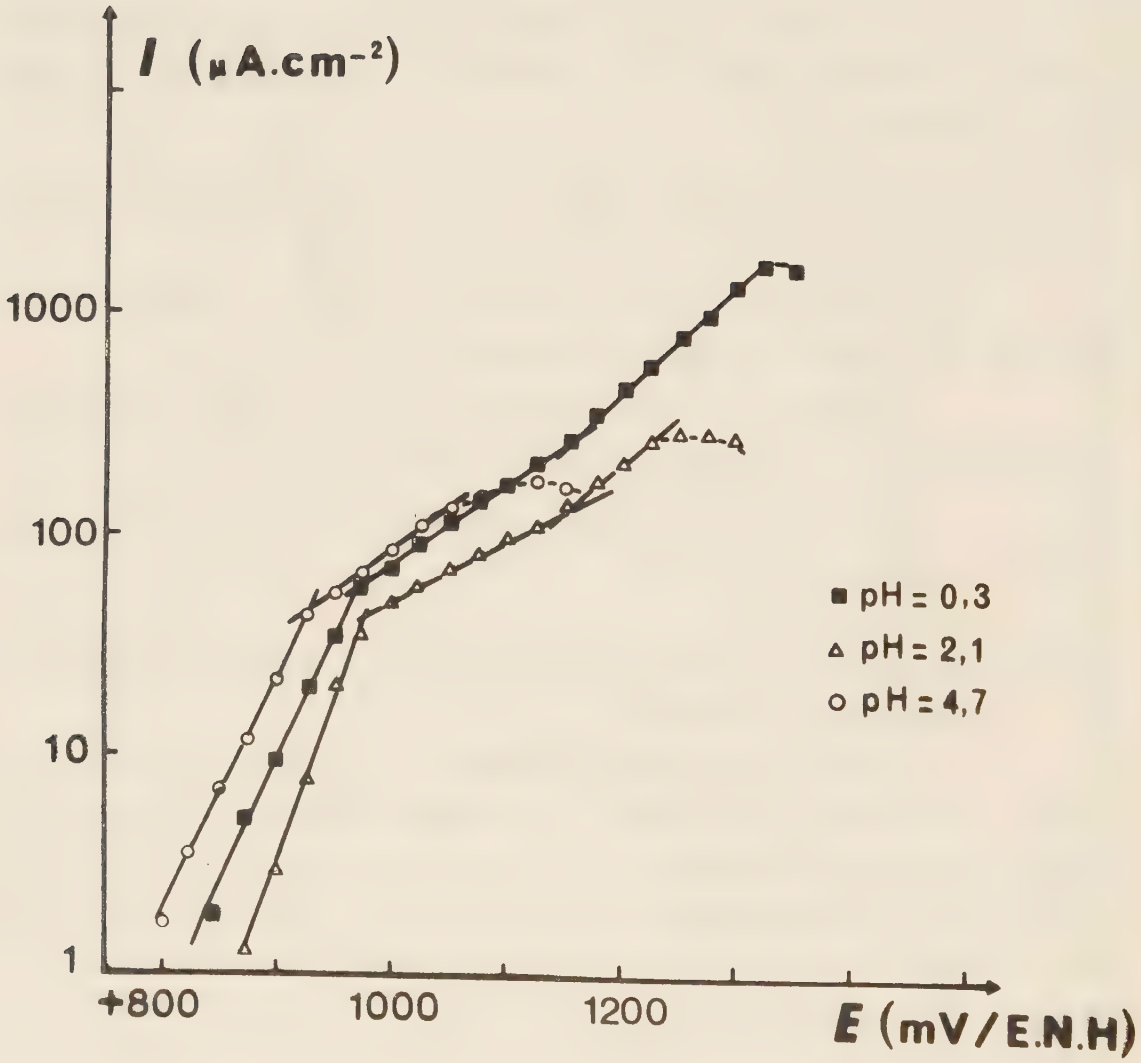


FIGURE 11. Représentation semilogarithmique des courbes Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses d'éthylène tamponnées à différents pH.

est remarquable que cette troisième zone est totalement disparue en milieu tampon acétate de sodium - acide acétique; dans ce dernier cas seules les deux premières apparaissent avec pour limites de potentiel respectives : + 0,8, + 0,92 V/ENH et + 0,92 V/ENH, potentiel du maximum d'intensité (+ 1,12 V/ENH) (figure 11).

On doit noter que pour les différents pH considérés les pentes des droites caractérisant les zones de potentiel sont respectivement sensiblement voisines dans chaque zone, ce qui peut laisser supposer que les processus réactionnels élémentaires sont les mêmes quel que soit le pH acide d'une part et quel que soit l'anion de l'acide d'autre part.

Par contre, en milieu de pH supérieur ou égal à 7, nous n'avons pu mettre en évidence de façon certaine l'oxydation de l'éthylène, les courbes intensité-potentiel relatives à l'électrolyte seul et à l'électrolyte saturé de l'éthylène sont alors confondues. Nous remarquerons cependant que JOHNSON (10) signale que cette oxydation a bien lieu sur or à 80°C en milieu basique mais que les densités de courant sont environ cent fois plus faibles qu'en milieu acide à cette même température.

De cette étude concernant l'influence du pH nous retiendrons les points suivants :

- à la température ambiante l'électrooxydation de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or est globalement rendue plus aisée en milieu acide.

- si l'on admet que les zones de potentiel décrites précédemment caractérisent l'oxydation de l'éthylène, on peut conclure que, dans les milieux acides de pH inférieur à 4,7, le mécanisme primaire d'oxydation de l'éthylène à des électrodes d'or est indépendant du pH.

- la variation du potentiel du maximum de courant avec le pH doit donc être attribuée à une réaction d'oxydation ne mettant pas en jeu l'éthylène. A ce propos, on remarque que le potentiel de ce maximum de courant est, à tout pH, voisin de celui correspondant à la réaction :

$$Au - 3\,e \rightleftharpoons Au^{III} \qquad (7)$$

Ceci conduit à penser que ce maximum de la courbe correspond , au moins en partie, à la formation d'oxydes d'or. Cette constatation nous a amenés à étudier le comportement électrochimique de l'électrode d'or. En effet il semble que ce dernier, lié au pH de la solution, entraîne des modifications

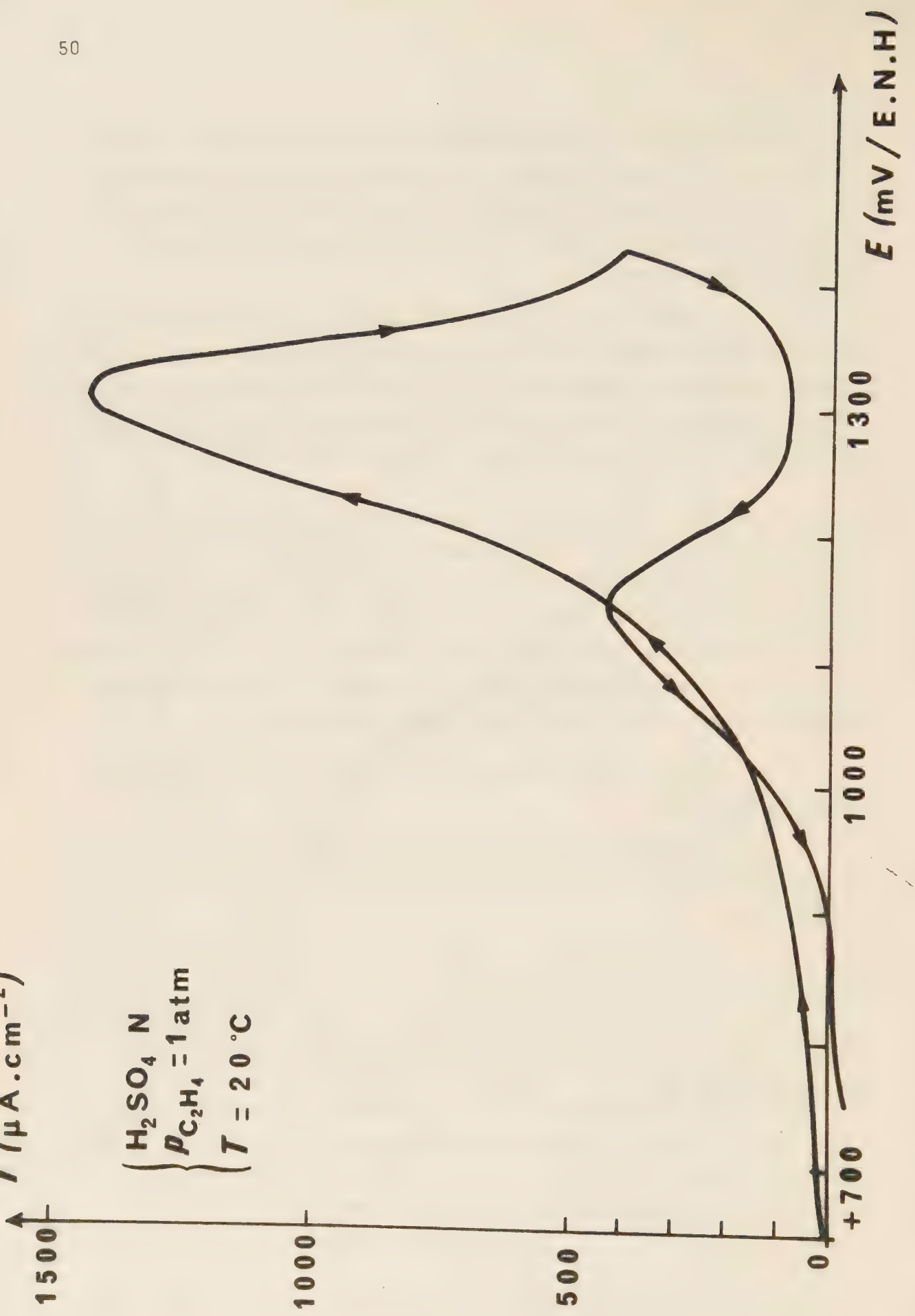


FIGURE 12. Courbe Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, d'une solution sulfurique d'éthylène avec balayage triangulaire lent des potentiels.

du comportement électrochimique de l'éthylène qui n'est cependant pas, comme nous l'avons dit ci-dessus, directement affecté par ce même paramètre.

4.1.3 - Comportement anodique d'une électrode d'or en milieu acide.

Afin de mettre en évidence l'intervention possible de l'oxydation de l'électrode d'or dans le processus de réaction dans la région de potentiel située au voisinage du maximum d'intensité de courant, nous nous sommes attachés à comparer le comportement anodique de l'électrode d'or en présence et en l'absence d'éthylène dans des solutions acides.

Une première série de tracés a été effectuée sur des solutions sulfuriques normales saturées d'éthylène. Des courbes intensité-potentiel ont été tracées à des électrodes à disque tournant avec balayage triangulaire lent des potentiels à la vitesse de 66,6 mV/mn. Sur la partie du tracé relevée à potentiel croissant nous obtenons évidemment l'allure générale des courbes décrites précédemment, soit un pic d'intensité à 1310-1330 mV/ENH. Par contre, sur le relevé à potentiel décroissant, nous notons, si la valeur maximum du potentiel appliqué est supérieure à 1350 mV/ENH, la présence d'un pic anodique dont le sommet est caractérisé par un potentiel voisin de 1150 mV/ENH (figure 12).

Nous avons alors étudié le comportement anodique de l'électrode d'or seule en milieu H_2SO_4 N par la même technique. Les relevés à potentiel croissant indiquent que l'or commence à s'oxyder de façon notable à partir de 1250 mV/ENH comme le montre la figure 13 qui reproduit les variations du logarithme de l'intensité avec le potentiel appliqué. Ce résultat est en accord avec la littérature (102 à 111).

Les relevés à potentiel décroissant montrent l'existence d'un pic de redissolution cathodique de l'oxyde d'or formé par application d'un potentiel supérieur à 1250 mV/ENH. Ce maximum d'intensité cathodique est caractérisé par un potentiel voisin de 1150 mV/ENH. La figure 14 montre les courbes obtenues selon la valeur du potentiel de polarisation.

Ces deux types d'expériences nous permettent d'émettre les hypothèses suivantes en milieu H_2SO_4 N à température ambiante:

- au delà du potentiel de 1250 mV/ENH, l'électrode d'or présente une oxydation, au moins partielle, probablement en oxydes de type Au_2O_3. En présence d'éthylène, à partir de ce potentiel il y a donc probablement compétition entre les réactions d'oxydation de l'éthylène et d'oxydation de l'or. Vers le potentiel + 1320 mV/ENH, l'oxydation de l'or prédomine et

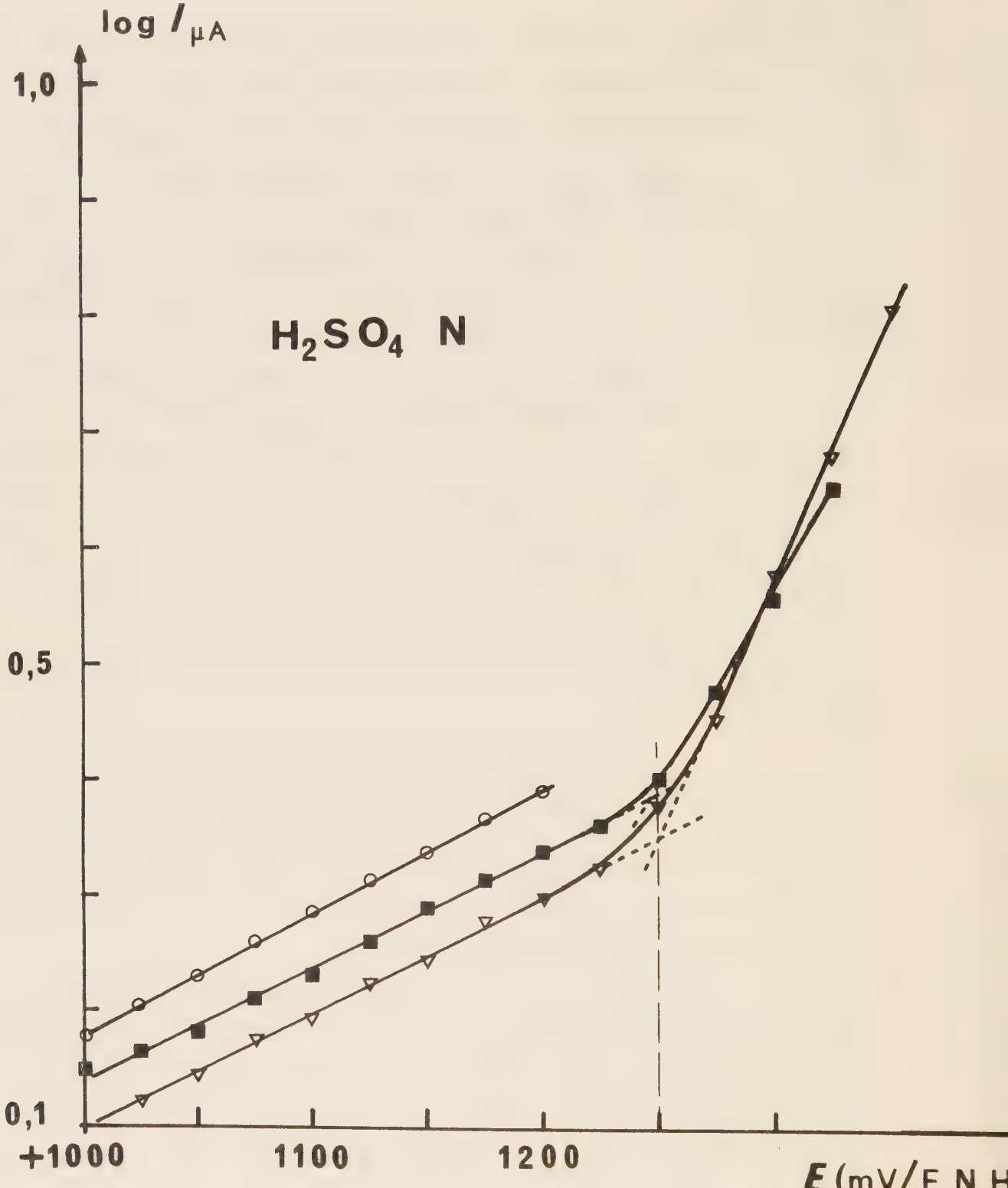


FIGURE 13. Représentation semilogarithmiques de courbes intensité-potentiel caractérisant le comportement d'une anode d'or en milieu sulfurique vers des potentiels plus positifs.

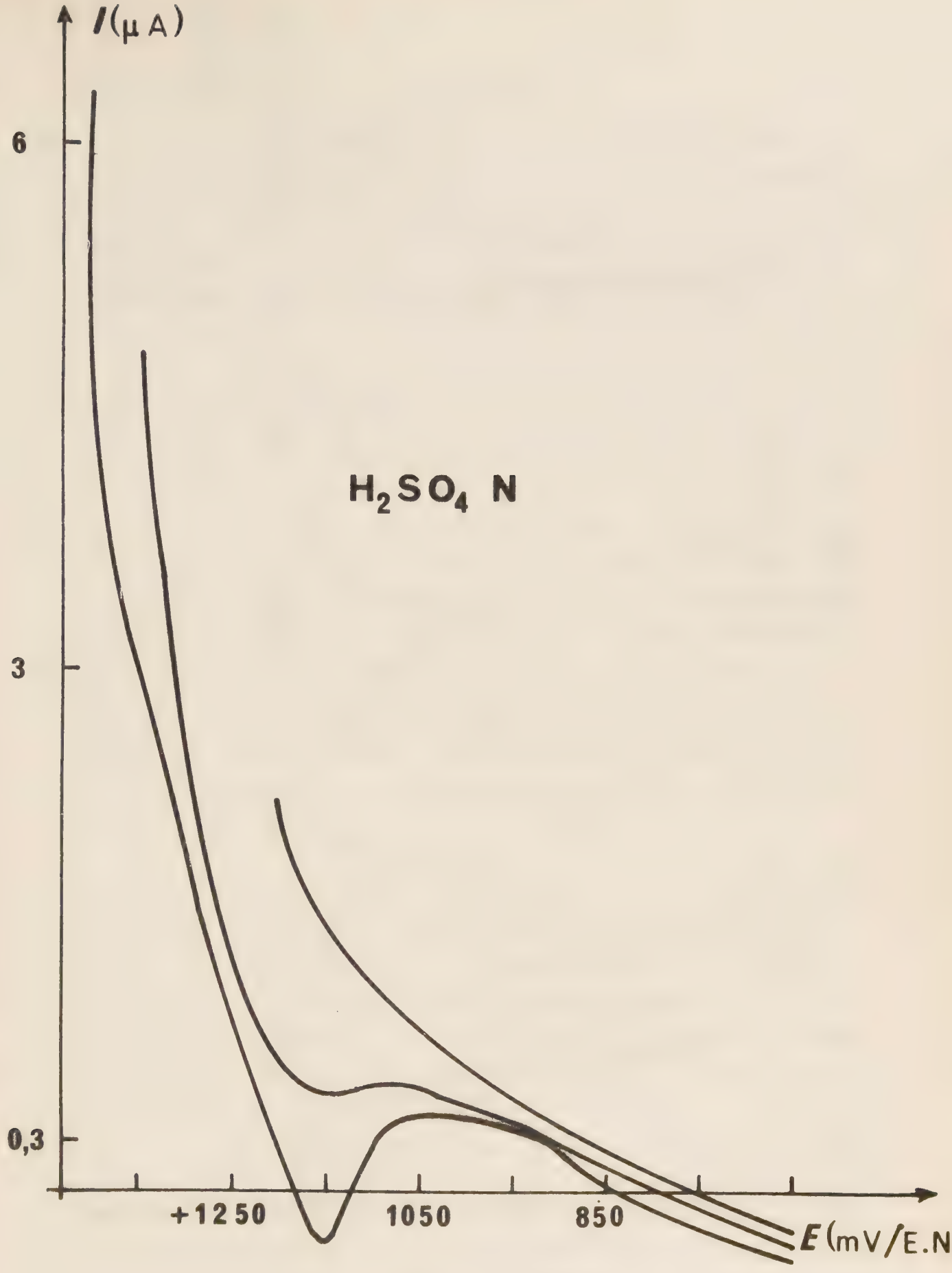


FIGURE 14. Courbes Intensité-potentiel caractérisant le comportement d'une anode d'or, préalablement prépolarisée, vers des potentiels moins positifs.

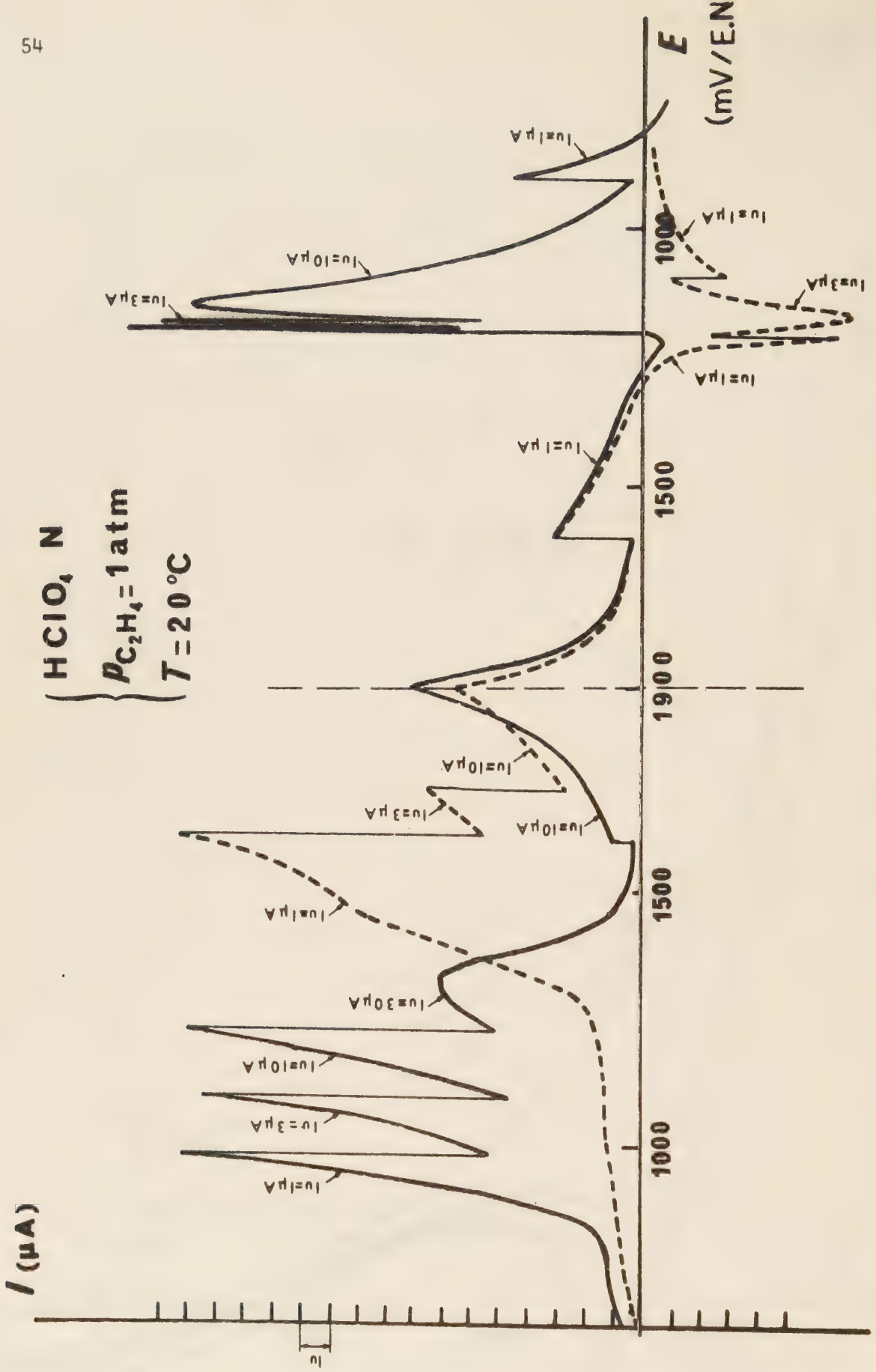


FIGURE 15. Courbe Intensité-Potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses perchloriques d'éthylène avec balayage triangulaire lent des potentiels.

- - - - - $HClO_4$ N

inhibe les réactions d'oxydation de l'éthylène.

- de même, pour les tracés à potentiel décroissant, l'explication suivante peut être proposée : prépolarisée à un potentiel supérieur à + 1350 mV/ENH l'électrode est recouverte d'un film d'oxyde inhibiteur. Puis vers + 1150 mV/ENH ce film se dissout et l'oxydation de l'éthylène est de nouveau possible d'où l'allure de la courbe. Ce phénomène est encore plus net et plus accentué en milieu acide perchlorique normal comme le montre la figure 15.

Nous noterons que ces mêmes phénomènes ont été observés pour des solutions de pH compris entre 0 et 4,7, ce qui confirme notre hypothèse de limitation de l'oxydation de l'éthylène par l'oxydation inhibitive de l'électrode d'or.

Une étude de l'influence de la vitesse de balayage des potentiels confirme également cette hypothèse de la formation d'une couche d'oxyde inhibitrice. On remarque en effet que la densité de courant au voisinage du maximum d'intensité croît lorsque la vitesse de balayage du potentiel augmente (entre 1 et 1000 mV/mn). D'autre part le tracé des courbes montre que le potentiel de ce maximum se déplace légèrement vers les potentiels plus positifs quand la vitesse de balayage des potentiels augmente. Ces phénomènes sont compatibles avec le fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde inhibiteur diminue avec la quantité d'électricité mise en jeu pour un potentiel donné.

Nous pouvons tirer de ces interprétations les conséquences suivantes que l'expérience vérifie : par augmentation du pH, l'oxydation de l'or se déplace vers les potentiels moins positifs et masque donc progressivement l'oxydation de l'éthylène. Ceci explique qu'à pH 4,7 l'oxydation de l'éthylène n'est décomposable qu'en deux zones de potentiel au lieu de trois. Aux pH supérieurs, et en particulier basiques, l'oxydation de l'éthylène, si elle a lieu à température ambiante devrait alors se faire selon un mécanisme différent de celui mis en jeu en milieu acide.

Nous avons par ailleurs mené une étude de même type à des potentiels inférieurs pour tenter d'expliquer le changement de mécanisme observé sur les courbes intensité-potentiel vers 950-1000 mV/ENH en milieu H_2SO_4 N et en particulier pour examiner si ce deuxième mécanisme n'est pas dû à un changement chimique de l'état de surface de l'électrode. A cet effet, en milieu H_2SO_4 N, le relevé des courbes intensité-potentiel par balayage triangulaire lent des potentiels ne fait apparaître, tant en présence qu'en l'absence

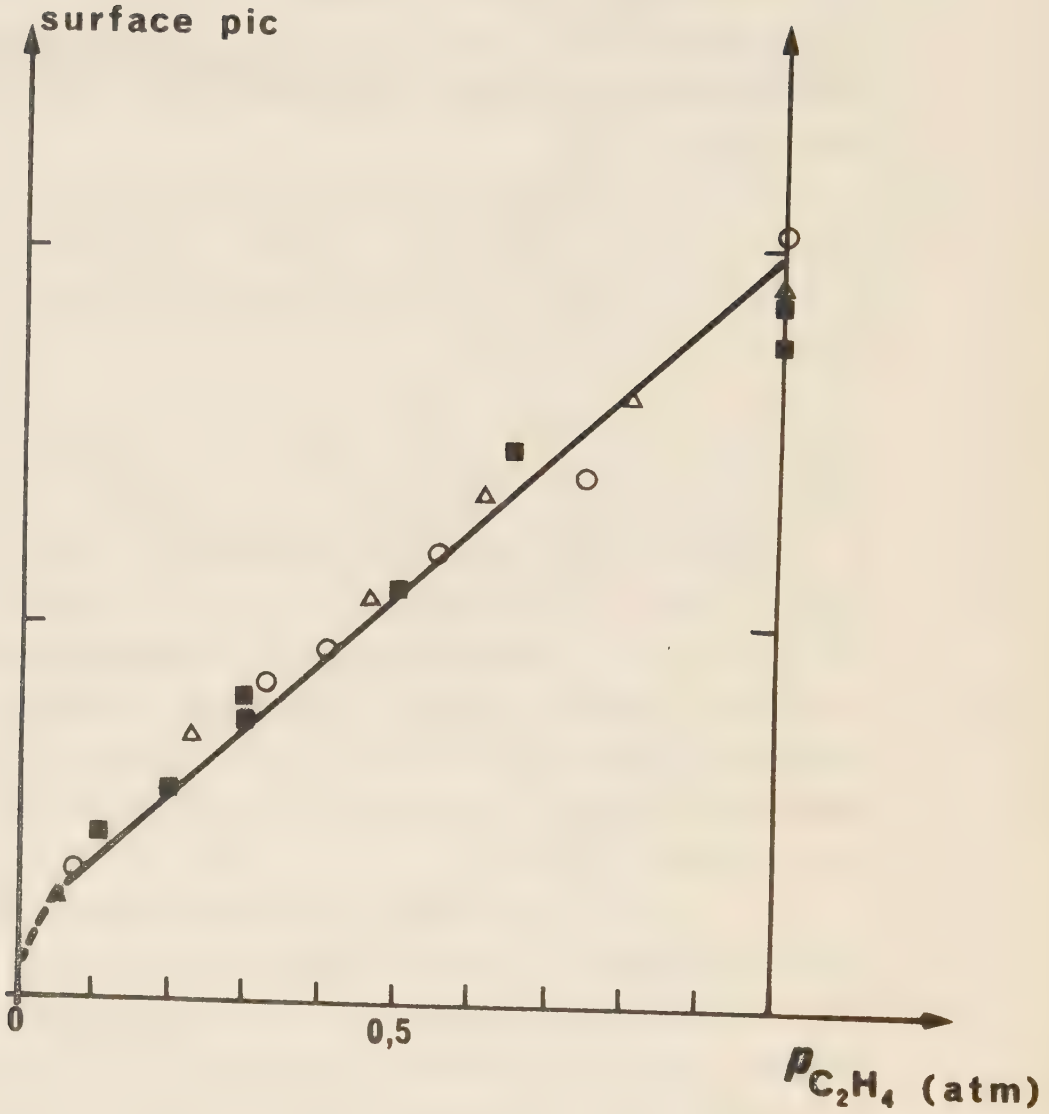


FIGURE 16. Variations de la concentration de l'éthylène en solution aqueuse sulfurique en fonction de sa pression partielle au dessus de la solution.

d'éthylène, aucune particularité dénotant la formation d'une oxydation quelconque de l'électrode ou d'un produit électroactif provenant de l'oxydation de l'éthylène. Il semble donc que, dans la région de potentiel d'oxydation de l'éthylène, l'état de surface de l'électrode pour ce qui concerne son effet sur l'oxydation de l'éthylène ne dépende pas du potentiel appliqué si celui-ci est inférieur à + 1,25 V/ENH. Les travaux publiés sur le comportement électrochimique des électrodes d'or dans des milieux acides (102 à 111) confirment dans l'ensemble les faits ci-devant énumérés.

En conclusion, nous avons donc montré que le phénomène d'électrooxydation de l'éthylène à des électrodes d'or, bien que non directement dépendant du pH, était favorisé par l'utilisation de milieux acides. Si l'allure générale de la zone de croissance du courant sur les courbes d'oxydation est sensiblement la même dans ces milieux, il n'en est pas de même pour les densités de courant du maximum observé, qui sont d'autant plus fortes que le pH est plus faible. Par la suite, toutes nos expériences concernant l'étude des autres paramètres se réfèreront à un milieu aqueux tamponné en pH par H_2SO_4 N (pH = 0,35).

4.1.4 - Etude en milieu H_2SO_4 N de l'influence de la concentration en éthylène à 20°C

4.1.4.1 - Concentration de l'éthylène en solution aqueuse en fonction de sa pression partielle.

Nous avons d'abord vérifié qu'il existait une proportionnalité entre la concentration de l'éthylène en solution et la pression partielle de l'éthylène au-dessus de cette solution.

Des mélanges gazeux azote-éthylène de composition volumique définie et de pression totale égale à 1 atm, donc de pression partielle en éthylène définie, ont été constitués et utilisés pour saturer des solutions d'acide sulfurique par barbottage. Des prélèvements des solutions ont été effectués et dosés par chromatographie en phase gazeuse. La figure 16 montre que la concentration de l'éthylène en solution est sensiblement proportionnelle à la pression partielle de l'éthylène au-dessus de la solution.

4.1.4.2 - Influence de la concentration d'éthylène en solution.

Nous avons étudié l'influence de la concentration de l'éthylène en solution, définie en contrôlant la pression partielle d'éthylène au-dessus de l'électrolyte, sur les valeurs de l'intensité du courant correspondant à

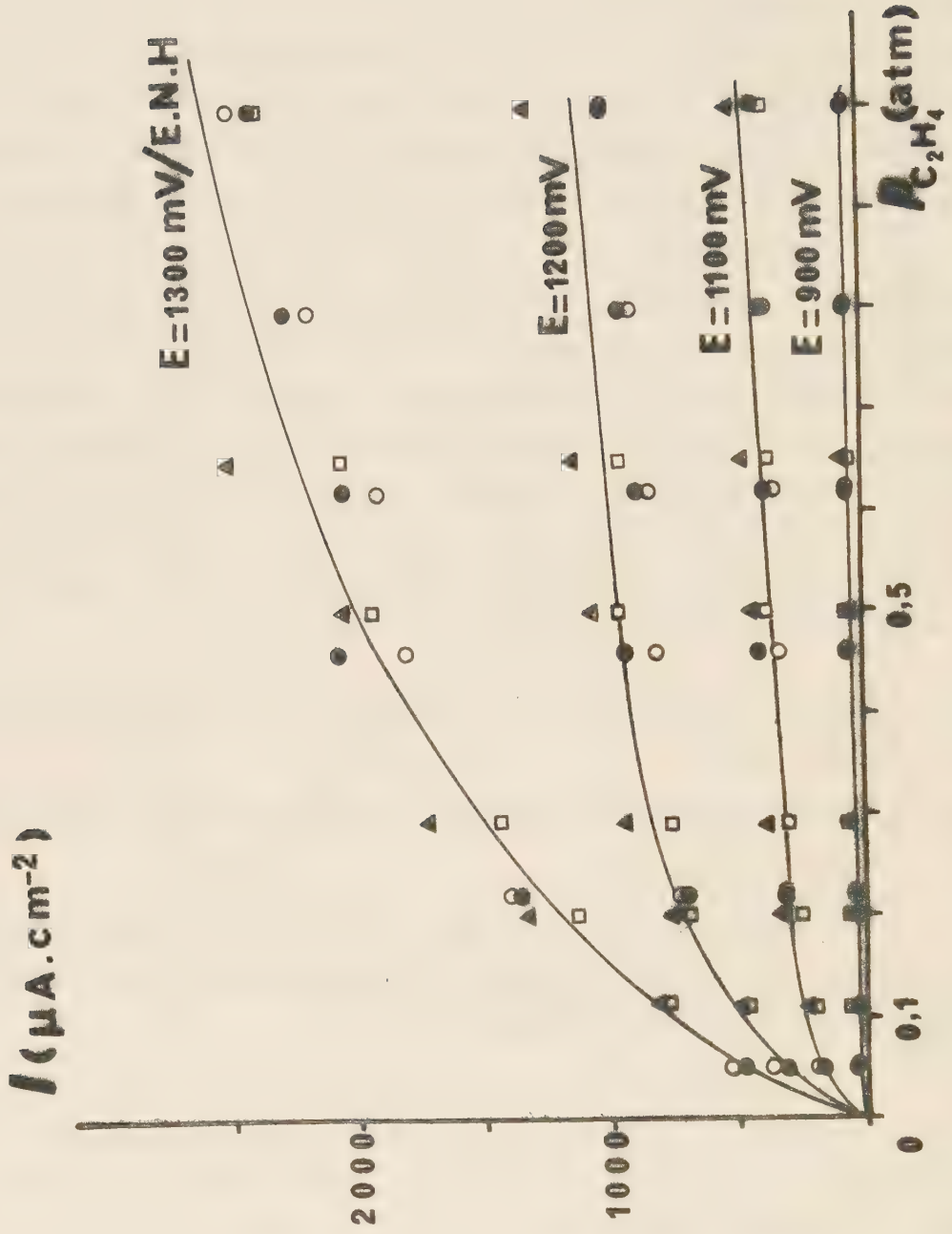


FIGURE 17. Variations de la densité du courant d'oxydation avec la pression partielle de $C_2 H_4$ pour divers potentiels en milieu $H_2 SO_4$ N.

l'oxydation de l'éthylène à des microélectrodes d'or en milieu sulfurique normal et à température ambiante.

L'allure générale de la courbe intensité-potentiel d'oxydation ainsi que les potentiels caractéristiques précédemment décrits ne sont pas affectés par le paramètre concentration de l'éthylène. Par contre, la figure 17, qui représente la variation des densités de courant d'oxydation relevées à différents potentiels en fonction de la pression partielle de l'éthylène, fait apparaître qu'à aucun potentiel l'intensité du courant d'oxydation de l'éthylène n'est proportionnelle à la concentration en solution de ce composé. D'autre part, nous remarquerons que cette intensité tend vers une valeur limite d'autant plus rapidement que le potentiel appliqué est plus faible.

Ces résultats conduisent à penser que l'oxydation de l'éthylène n'est pas limitée par un processus de diffusion mais très certainement par un processus d'adsorption.

4.1.5 - Influence de la température en milieu H_2SO_4 N.

Entre 20 et 80°C, en milieu H_2SO_4 N, la forme générale des courbes intensité-potentiel de l'éthylène est conservée (figure 18). On constate une augmentation considérable du courant d'oxydation bien que la solubilité de l'éthylène diminue, lorsque la température s'élève, dans les trois zones de potentiels caractéristiques. Nous noterons que cette augmentation du courant d'oxydation ne peut être expliquée par la seule augmentation du coefficient de diffusion qui selon UNVER (4) passerait du simple au triple dans l'intervalle de température exploré. D'autre part, nous remarquerons que les limites des zones de potentiel ne sont pas sensiblement modifiées.

Plus particulièrement, nous noterons une très forte activation du processus de la première étape d'oxydation observable entre + 850 et environ + 1000 mV/ENH. Ce phénomène peut être caractérisé par la variation de la pente de TAFEL $\frac{dE}{d\ \log i}$ en fonction de la température (figure 19). On notera qu'à température supérieure à 50°C, $\frac{dE}{d\ \log i}$ prend une valeur sensiblement constante voisine de 60 mV par décade de courant.

Par contre le rapport $\frac{dE}{d\ \log i}$ relatif à la seconde étape d'oxydation n'est pratiquement pas modifié par l'élévation de température et reste voisin de 180 mV par décade de courant.

Les variations de log i avec $\frac{1}{T}$ à différents potentiels sont

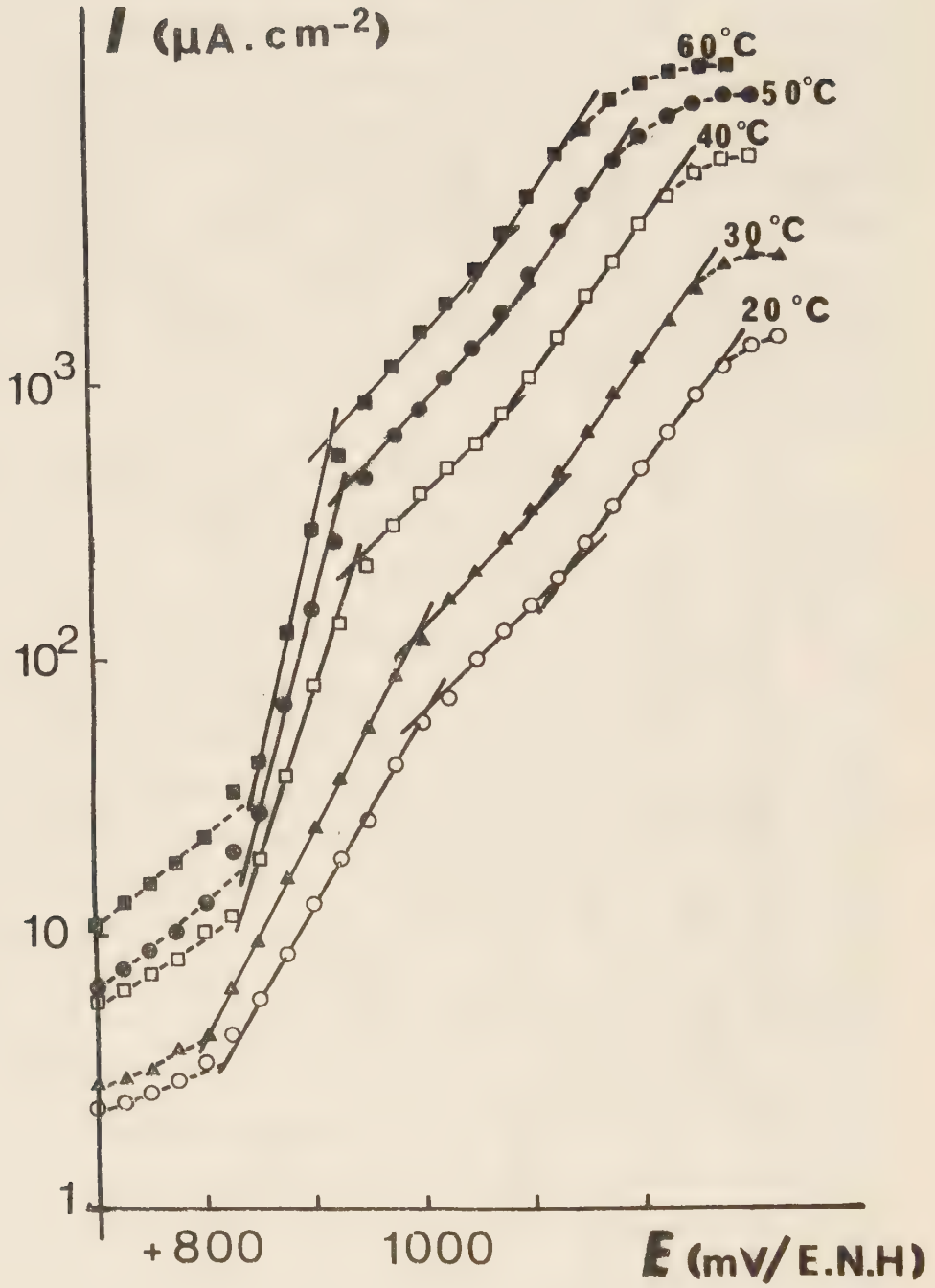


FIGURE 18. Représentation semilogarithmique des courbes Intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses sulfuriques d'éthylène à des microélectrodes d'or à différentes températures.

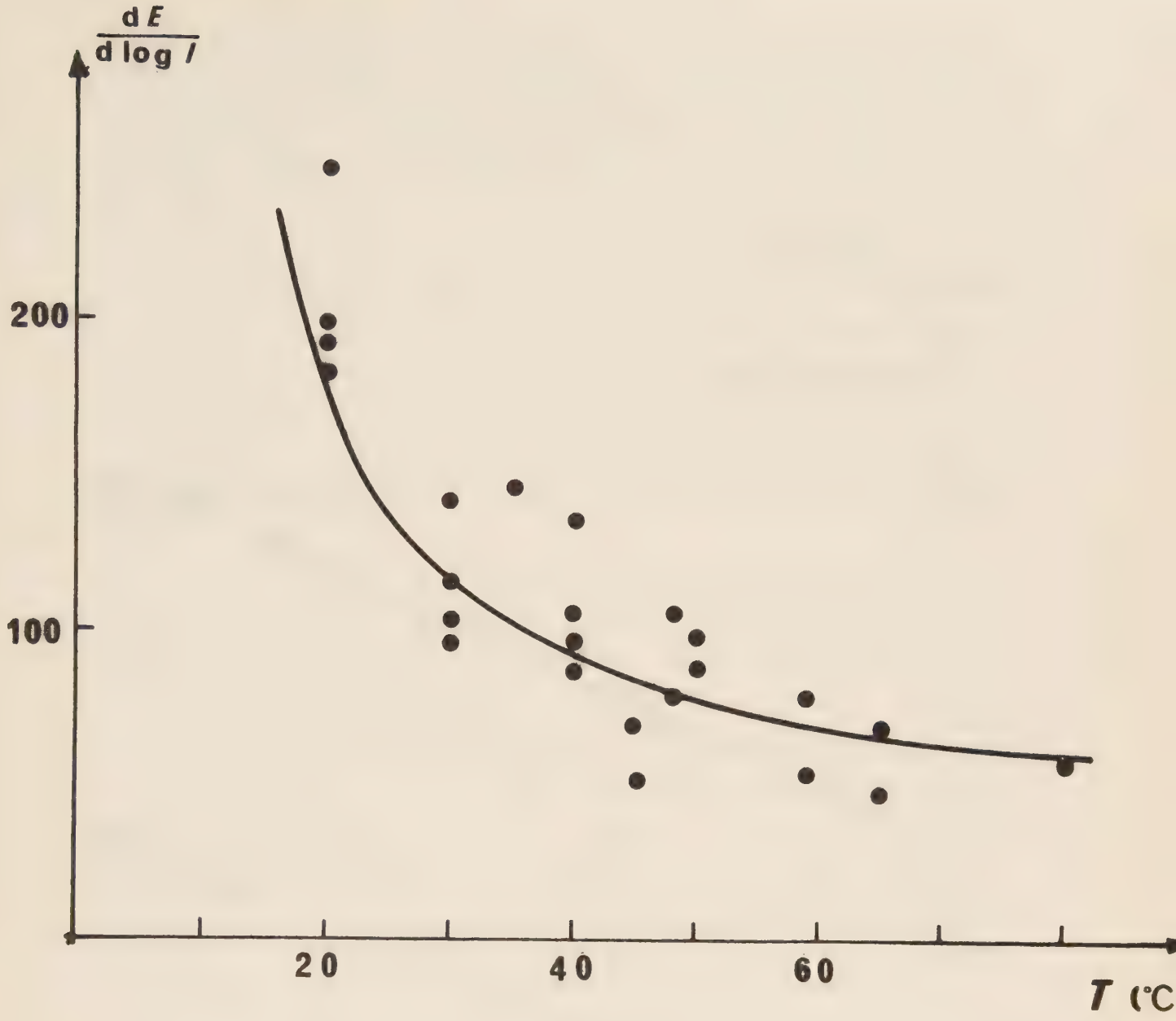


FIGURE 19. Variations de la valeur de la "pente de TAFEL" relevée dans la première zone de potentiels (800 - 1000 mV/ENH) en fonction de la température.

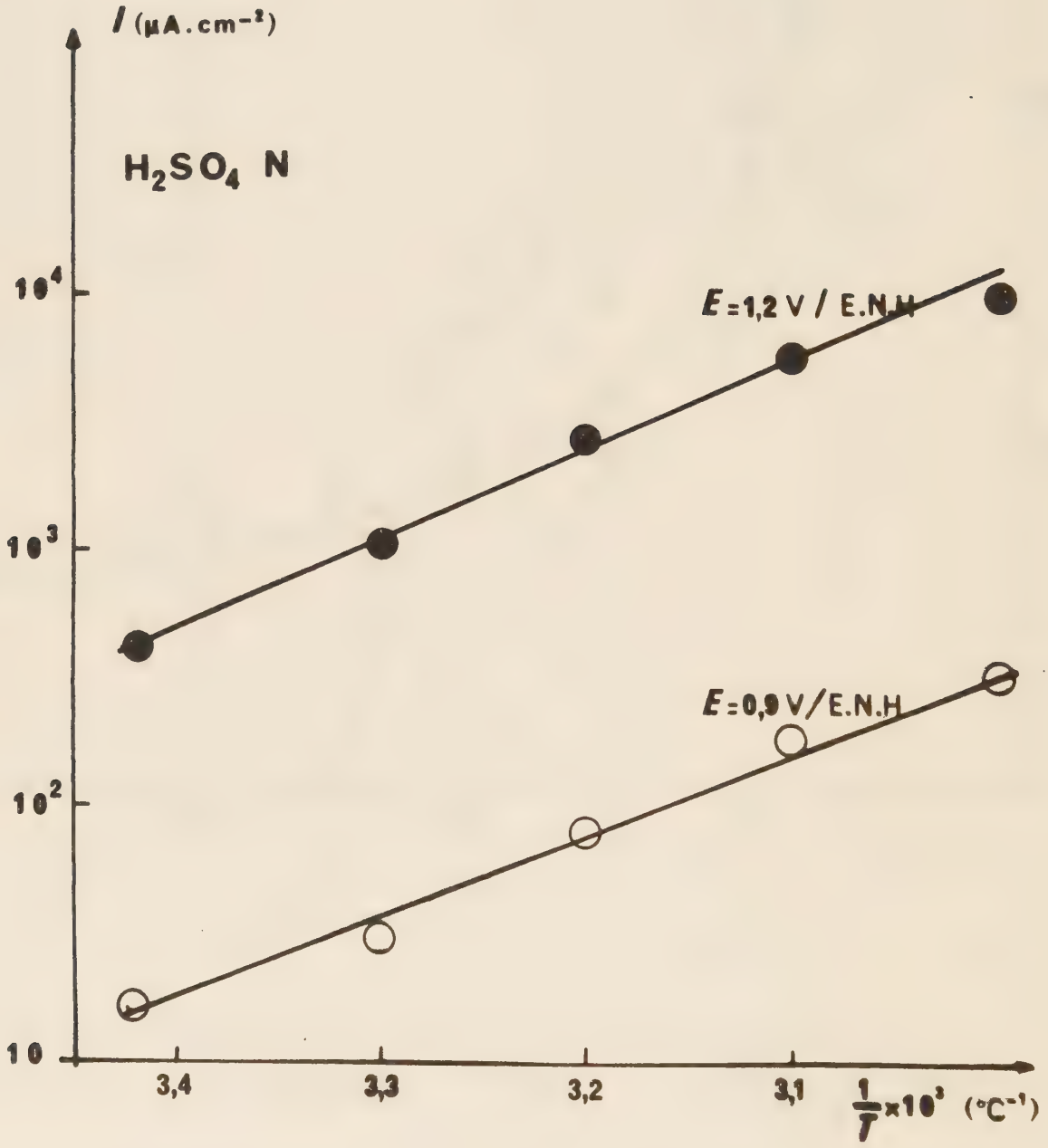


FIGURE 20. Courbes log | = f ($\frac{I}{T}$) relatives à l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques d'éthylène à des microélectrodes d'or pour différents potentiels.

représentées sur la figure 20. Ces courbes nous ont permis d'évaluer l'énergie d'activation apparente correspondant aux deux processus d'oxydation de l'éthylène. On a trouvé ainsi une énergie d'activation apparente de 14,5 ± 2 kcal/mole pour le premier processus et de 16 ± 2 kcal/mole pour le second.

4.1.6 - Discussion des résultats relatifs aux relevés voltampérométriques.

L'analyse du comportement électrochimique de solutions aqueuses d'éthylène à des électrodes d'or à partir du tracé des courbes intensité-potentiel nous conduit tout d'abord à penser que la cinétique d'électrooxydation de solutions d'éthylène sur ce métal n'est pas contrôlée par un phénomène de diffusion mais très probablement par un phénomène d'adsorption.

En effet, en premier lieu, nous avons vu que "l'histoire" de l'électrode, c'est-à-dire les différents traitements mécaniques ou électrochimiques qu'elle avait subis, influait considérablement sur les densités du courant d'oxydation.

En second lieu, l'étude de l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode ($0 < v < 1000$ tr /mn) n'a pas permis de retrouver la proportionnalité entre la densité de courant et la racine carrée de la vitesse de rotation de règle pour les processus limités par la diffusion. On constate au contraire que la densité du courant est quasiment indépendante, aux erreurs expérimentales de reproductibilité près, de la vitesse de rotation de l'électrode dans le domaine de vitesses étudié.

D'autre part, en milieu sulfurique, pour une électrode donnée, la comparaison semi quantitative de la hauteur du palier de diffusion de la vague de réduction de l'oxygène avec la hauteur du maximum d'intensité du courant d'oxydation de l'éthylène, ces deux réactifs étant ramenés à des concentrations égales et en admettant qu'un même nombre d'électrons est mis en jeu, montre que la hauteur du maximum du courant d'oxydation de l'éthylène est environ cinq fois plus petite que la hauteur du palier de diffusion de la vague de réduction de l'oxygène.

Enfin, l'étude de l'influence de la concentration de l'éthylène sur le courant d'oxydation montre sans conteste qu'il n'y a pas proportionnalité, à aucun potentiel, entre ces deux grandeurs.

L'ensemble de ces faits permet d'affirmer, en accord avec de

nombreux auteurs (9, 10, 71, 91) que l'éthylène subit un phénomène d'adsorption à des électrodes d'or. Nous n'avons pas cherché à approfondir ce phénomène et avons donc admis qu'une telle adsorption intervenait.

L'analyse de ces courbes intensité-potentiel d'oxydation électrochimique de l'éthylène à des électrodes d'or nous a permis en outre de dégager les faits résumés ci-après.

Tout d'abord, à température ambiante, l'électrooxydation de l'éthylène est favorisée dans les milieux acides. Nous n'avons pu la mettre en évidence dans les milieux basiques. Ce résultat est tout à fait compatible avec le travail récent de JOHNSON (10) qui rapporte que les densités de courant sont environ cent fois plus faibles en milieu basique qu'en milieu acide, ce à 80°C, température beaucoup plus favorable pour la cinétique de la réaction.

Notre étude a permis d'autre part de mettre en évidence, dans les milieux acides, des zones bien définies en potentiels qui conduisent à envisager l'intervention d'au moins deux types de mécanismes d'oxydation de l'éthylène. Ce fait que nous avons signalé (113) a été récemment mis en évidence par d'autres auteurs (74) alors que les auteurs précédemment cités (9, 10, 71, 91) n'en font pas état.

Ensuite nous avons montré que l'étude de l'influence du pH et celle du comportement anodique de l'or permettaient de penser que l'électrooxydation de l'éthylène à des électrodes d'or, dans les milieux de pH inférieur à 4,7 semblait indépendante du pH, mais était progressivement inhibée par la formation d'oxydes d'or lorsque l'acidité diminuait. Ceci aurait pour conséquence que le mécanisme de l'électrooxydation en milieu basique, si une telle oxydation a lieu, serait de toute autre nature que le mécanisme en milieu acide. A ce propos, JOHNSON (10) rapporte des résultats cinétiques et mécanistiques tout à fait différents selon que le milieu électrolytique est acide ou basique.

Il en résulte également que, dans les solutions d'éthylène tamponnées par H_2SO_4 N, le premier mécanisme d'oxydation de l'éthylène est très probablement régi par une étape primaire purement électronique, cette étape primaire étant suivie d'une suite d'étapes chimiques et électrochimiques plus complexes, que nous ne pouvons préciser pour l'instant mais qui sont caractérisées par des cinétiques lentes. Le second mécanisme d'oxydation, aux potentiels plus élevés, est plus complexe puisque, pour les

potentiels voisins de celui caractérisant le maximum d'intensité, il existe une compétition entre l'oxydation de l'éthylène et celle de l'or. Nous noterons également que pour ce processus le rapport $\frac{dE}{d \log i}$ n'est pas affecté par l'augmentation de la température.

Enfin, nous rappellerons que le maximum d'intensité de courant est dû à la formation d'une couche d'oxydes d'or inhibitrice de la réaction d'oxydation de l'éthylène et ne devrait de ce fait pas correspondre à une propriété intrinsèque de l'éthylène.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de définir les conditions les plus favorables à l'oxydation électrochimique de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or de dimensions suffisamment importantes pour former des quantités dosables de produits d'oxydation. Nous tenterons par la suite de relier les résultats précédemment décrits à ceux obtenus lors de telles électrolyses à potentiel contrôlé.

4.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé de solutions aqueuses acides d'éthylène à des électrodes d'or.

L'étude du comportement électrochimique de l'éthylène, en solutions aqueuses tamponnées en pH, à des électrodes d'or de dimensions réduites (Cf. chapitre 4.1) nous a permis de définir et de répertorier les circonstances dans lesquelles peut être effectuée dans de bonnes conditions l'électrooxydation de l'éthylène. Or les courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'éthylène à une anode d'or fixe de surface importante (voir Annexe Expérimentale 7.2) ont une forme tout à fait semblable à celles relevées à des électrodes à disques tournants (figure 21). En particulier on retrouve les zones de potentiel mises en évidence sur microélectrodes. On peut donc admettre que la géométrie de l'électrode n'a pas une influence profonde sur le processus électrochimique d'oxydation de l'éthylène. Nous nous sommes alors attachés à l'étude systématique de l'influence des paramètres susceptibles d'intervenir sur le déroulement d'électrolyses à potentiel contrôlé, ceci principalement pour ce qui concerne la nature et la quantité des produits formés. A cette fin les quatre paramètres suivants ont été retenus :

- le pH; les électrolyses ont été faites dans des milieux de pH acide compris entre pH 0,3 et pH = 2,2.

- le potentiel appliqué à l'électrode; les électrolyses ont été

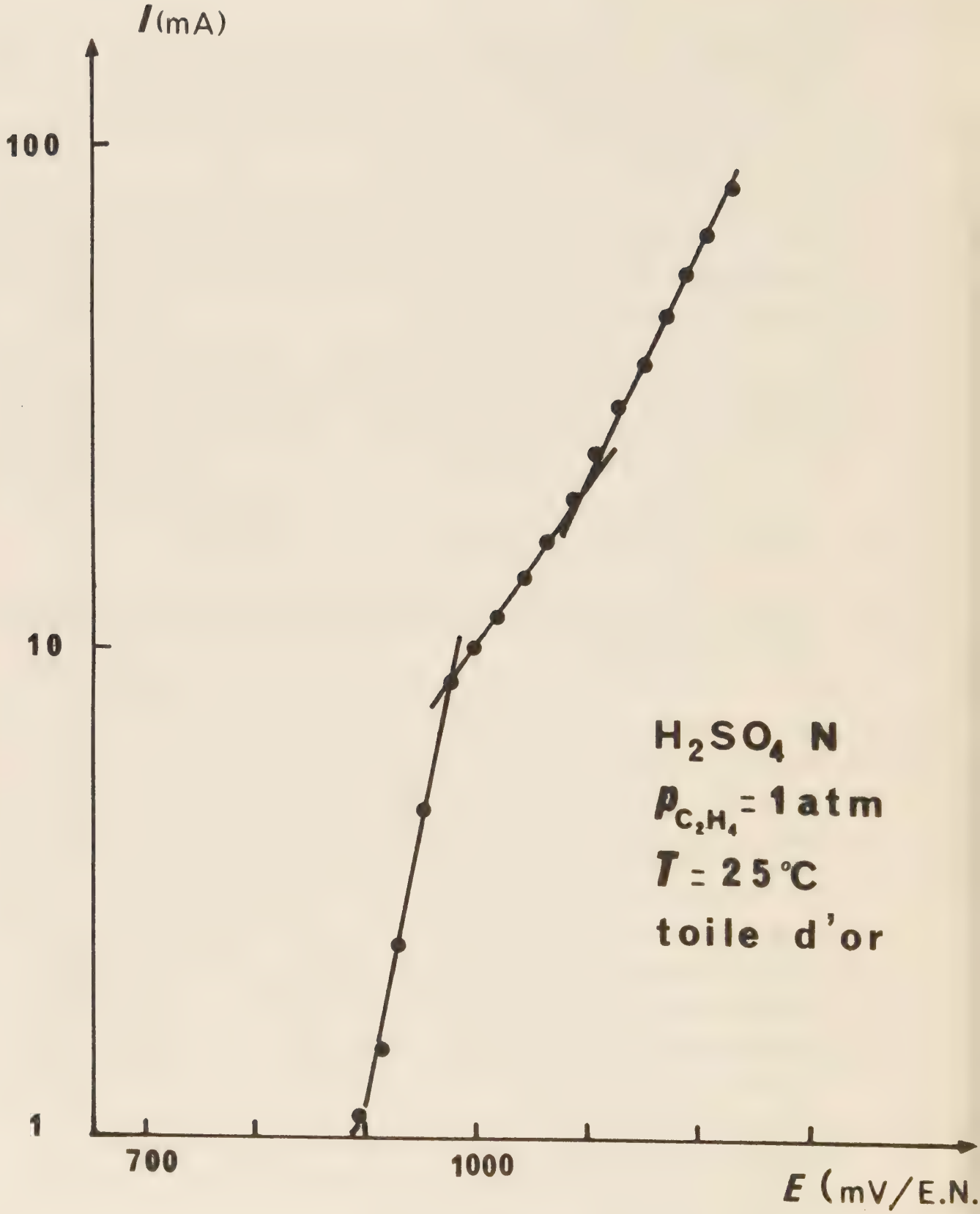


FIGURE 21. Représentation semilogarithmique d'une courbe Intensité-potentiel d'oxydation d'une solution aqueuse sulfurique d'éthylène à une électrode d'or de grandes dimensions.

effectuées à deux potentiels correspondant à chacun des deux mécanismes mis en évidence précédemment, soit à 950 mV/ENH et à 1200 mV/ENH.

- la température; pour chacune des expériences en milieu acide H_2SO_4 N et à chacun des deux potentiels choisis, les électrolyses ont été menées à différentes températures comprises entre 0°C et 80°C.

- les anions; en sus des essais effectués en milieux sulfuriques, quelques électrolyses ont été effectuées en milieu acide tamponné sensiblement aux mêmes pH par $HClO_4$ N et par le tampon H_3PO_4/NaH_2PO_4 afin d'examiner si les anions ClO_4^- et $PO_4H_2^-$ se comportent comme les anions $SO_4^=$ dans les mécanismes d'oxydation globaux ainsi que semble l'indiquer l'étude des courbes intensité-potentiel pour ce qui concerne le mécanisme primaire.

A ces paramètres, nous avons jugé bon d'ajouter la quantité d'électricité débitée ou taux d'avancement de l'électrolyse. Si, comme nous l'avons supposé, l'oxydation de l'éthylène passe par une suite de produits intermédiaires, la concentration de ceux-ci peut, selon le taux d'avancement de la réaction, augmenter, passer par un maximum, puis décroître.

Nous noterons que les études publiées à ce jour sur l'électro-oxydation de solutions aqueuses d'éthylène n'ont jamais traité, de façon systématique, l'influence de ces divers paramètres. Nous rappellerons aussi, que dans ces mêmes écrits, seule la formation d'acétaldéhyde, de gaz carbonique et parfois d'acétone et de propanal a été relevée, alors que nous verrons ci-après que, outre ces produits, nous avons pu mettre en évidence par une recherche systématique des divers produits théoriquement susceptibles de se former à partir de l'oxydation de l'éthylène, la présence d'autres composés tels que le glyoxal, le glycolaldéhyde, le formaldéhyde, l'acide acétique et probablement l'acide oxalique.

4.2.1 - Electrolyses à potentiel contrôlé et fixé à 950 mV/ENH.

La mise en oeuvre d'expériences correspondant à des bilans faradiques notables pour l'oxydation de C_2H_4 a présenté, à ce potentiel de 950 mV/ENH, quelques difficultés. En effet, dans ces conditions, les densités de courant sont peu élevées (environ 30 µA/cm2) et décroissent très rapidement après le début de l'électrolyse pour tendre asymptotiquement vers la densité de courant résiduelle, bien que la concentration d'éthylène en solution reste encore pratiquement inchangée. Ceci nous a entraînés à

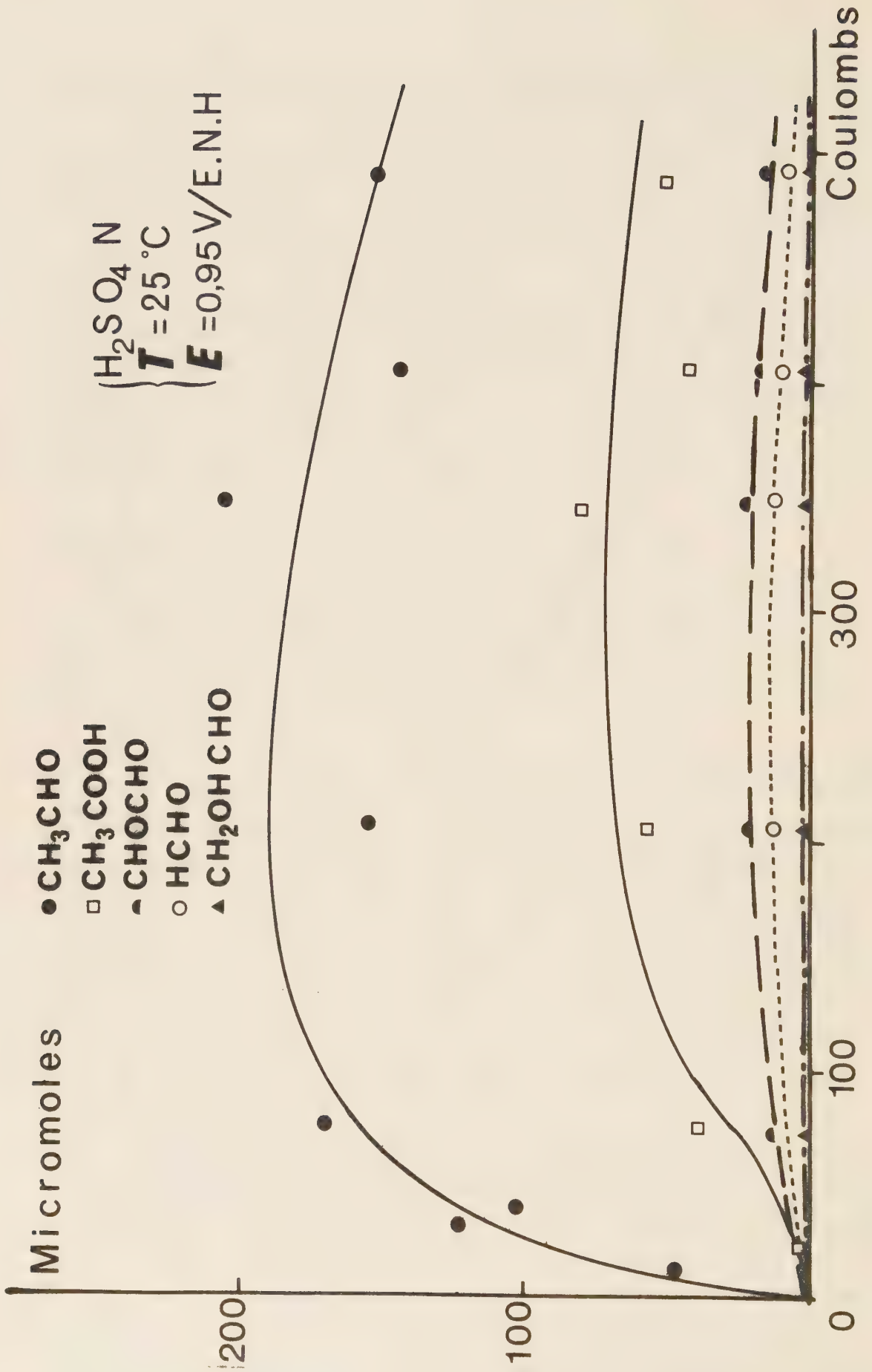


FIGURE 22. Quantités de produits d'oxydation ménagée formés lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques de C_2H_4

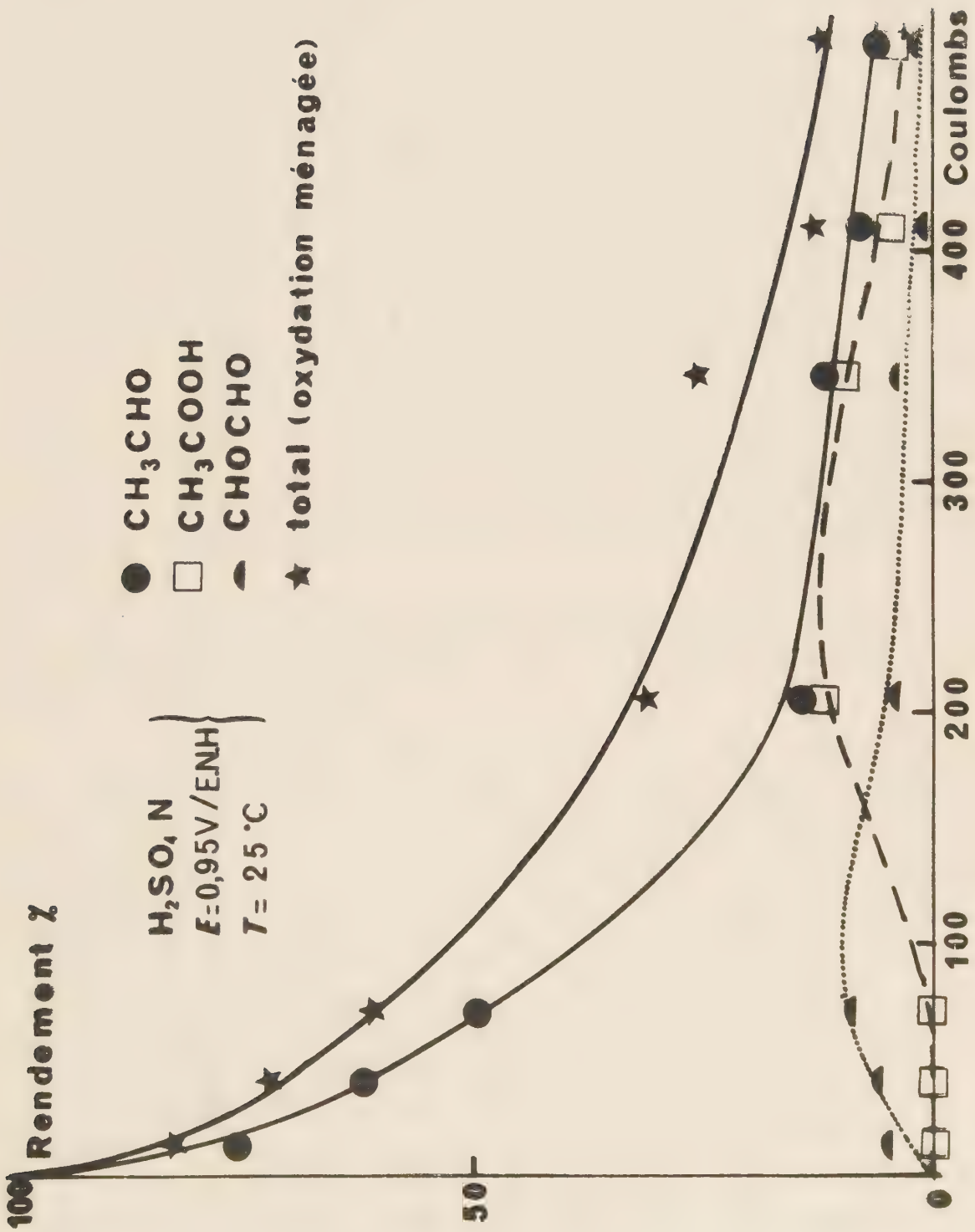


FIGURE 23. Rendements faradiques relatifs aux produits d'oxydation ménagée formés à 0,95 V/ENH.

Rdt %	Coulombs 12	40	70	205	345	410	490
CH_3CHO	76	65	50	14	12	7	6
CH_3COOH	0	0	0	12	10	4	4
CHOCHO	5	6	9	4	4	1	2
CH_2OHCHO	1	1	1	0	1	0	0
HCHO	0	1	2	1	1	1	1
Total	82	73	62	31	28	13	13

Tableau 4 : Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de la quantité d'électricité débitée à 0,95 V/ENH

(H_2SO_4N , T = 25°C , $P_{C_2H_4}$ = 1 atm)

effectuer des électrolyses dont la durée a varié de quelques heures à une semaine, afin d'obtenir des quantités dosables avec précision de produits d'oxydation, soit 10^{-5} M au moins.

4.2.1.1 - Solutions d'éthylène, à 25°C, tamponnées par H_2SO_4 N.

L'un des principaux produits formés, à tout taux d'avancement de la réaction est l'acétaldéhyde. Nous avons également identifié en quantités notables, de l'acide acétique et un peu de formaldéhyde et de glyoxal. Le glycolaldéhyde, l'acétone ont été détectés à l'état de traces. Le gaz carbonique a été identifié mais n'a pu être dosé. Par contre, nous signalerons l'absence totale d'alcool éthylique; l'hydratation de l'éthylène, bien que thermodynamiquement possible n'a donc pas lieu dans ces conditions expérimentales, ni spontanément, ni par l'effet d'un quelconque complexe cinétique avec le processus électrochimique. D'autre part, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'éthane diol 1-2 ni des autres produits possibles d'oxydation de l'éthylène cités dans le paragraphe 2.1.2.2, pas plus que de produits possèdant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 4.

Les quantités des produits formés, en nombre de moles, que nous avons pu doser sont représentées sur la figure 22 en fonction de la quantité d'électricité débitée.

Les rendements faradiques relatifs à ces divers produits ont été définis par la relation : $\rho_i = \frac{Q_{fi}}{Q_t}$ où Q_{fi} est la quantité d'électricité nécessaire pour transformer quantitativement de l'éthylène en la quantité dosée du produit considéré de numéro d'ordre i et Q_t la quantité d'électricité totale débitée effectivement pendant l'électrolyse. Selon cette définition, $\Sigma \rho_i$ calculé pour tous les produits d'oxydation détectés doit être égal à 1 si aucun produit de réaction n'a échappé à notre investigation. La figure 23 représente les variations de ce rendement faradique en éthanal, acide acétique et glyoxal, ainsi que le rendement total en produits d'oxydation ménagée en fonction du nombre de coulombs débités. Le tableau 4 exprime sous forme chiffrée ces mêmes résultats.

La figure 22 fait apparaître nettement que parmi les produits d'oxydation ménagée dosés l'aldéhyde acétique est le produit majoritaire. Pour une quantité d'électricité supérieure à une centaine de coulombs pour les quantités traitées (Cf. § 7.2), cette quantité d'acétaldéhyde semble passer par un maximum puis décroître.

La figure 23 met clairement en évidence ces faits : le rendement en CH_3CHO décroît très rapidement avec la quantité d'électricité pour devenir, à la limite, du même ordre de grandeur que le rendement faradique relatif à chacun des autres produits. On constate de même que le rendement faradique total relatif aux produits d'oxydation ménagée n'est plus que d'environ 10 % pour 500 Coulombs débités.

Nous noterons que l'acide acétique n'apparaît qu'après passage d'une quantité d'électricité de l'ordre de 100 coulombs, passe par une quantité maximale, puis reste sensiblement constant. Quant au glyoxal, son rendement est quasiment constant avec le nombre de coulombs débités.

Par ailleurs, il est très probable que les autres produits non dosés sont constitués principalement par du gaz carbonique dont nous avons décelé des quantités importantes (Cf. § 4.2.1.2).

L'essentiel de ces résultats amène à penser que l'acétaldéhyde n'est qu'un produit intermédiaire dans l'oxydation totale de l'éthylène en gaz carbonique à ce potentiel et à cette température. L'apparition d'acide acétique, seulement à partir d'un certain taux d'avancement de l'électrolyse, pourrait être dûe à une transformation ménagée de l'aldéhyde. Nous n'avons pas, cependant, pu mettre en évidence l'oxydation électrochimique de l'acétaldéhyde en solution aqueuse, en acide acétique ou carbonique. En effet, en milieu H_2SO_4 N et à 25°C, l'oxydation à des électrodes d'or de solutions d'acétaldéhyde n'a pu être mise en évidence ni par le tracé des courbes intensité-potentiel, ni par dosage consécutif à une électrolyse à potentiel contrôlé à 950 mV/ENH. Dans les deux cas les courants débités étaient comparables au courant résiduel en l'absence d'acétaldéhyde.

D'autre part, si la solution initiale d'électrolyse est constituée d'une solution aqueuse d'éthylène à saturation et d'une quantité d'acétaldéhyde égale à 90 micromoles, soit environ la moitié de la quantité maximale d'acétaldéhyde dosée, le rendement faradique de l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde est très abaissé dès le début d'électrolyse : pour 80 coulombs débités il est de l'ordre de 7 % alors que l'électrolyse d'une solution d'éthylène pur donne un rendement voisin de 45%. De même pour une solution initiale d'éthylène à saturation en présence d'acétaldéhyde en quantité voisine de 180 micromoles, soit la quantité maximale dosée dans nos essais d'oxydation de C_2H_4 seul, le rendement faradique correspondant

à une quantité d'électricité de 350 coulombs est de 13 %, soit sensiblement égal à celui trouvé pour l'électrolyse d'une solution d'éthylène seul dans les mêmes conditions expérimentales. Le dosage de l'acide acétique dans ces mêmes solutions fait apparaître que les rendements en ce produit sont très légèrement supérieurs à ceux observés dans le cas de l'électro-oxydation de l'éthylène seul, soit de l'ordre de 10 à 12 % dans les deux expériences. Ces faits tendent donc à montrer qu'à partir d'une certaine concentration d'acétaldéhyde dans la solution, le processus d'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde est inhibé.

4.2.1.2 - Solutions d'éthylène tamponnées par H_2SO_4 N : influence de la température.

Des électrolyses, menées en tenant compte du paramètre que constitue la quantité d'électricité débitée, de solutions d'éthylène tamponnées par H_2SO_4 N ont été mises en oeuvre à 0°C, 25°C, 50°C et 80°C.

Toutefois, dans nos résultats de dosages, les expériences effectuées à 0°C n'entreront pas en ligne de compte, les densités de courant débitées étant particulièrement faibles. Nous noterons cependant que, dans ces conditions, le rendement faradique relatif à l'acétaldéhyde est proche de 100 % pour une dizaine de coulombs débités seulement et que seul comme autre produit le glycolaldéhyde, à l'état de traces, a été identifié.

Cette étude de l'influence de la température fait apparaître que l'acétaldéhyde et l'acide acétique sont les produits majoritaires tandis que le formaldéhyde, le glyoxal et le glycolaldéhyde n'apparaissent que comme des produits secondaires, présents en solution en très faibles concentrations quelle que soit la température.

Pour toute quantité d'électricité débitée, les quantités d'acétaldéhyde et d'acide acétique formées augmentent considérablement lorsque la température s'élève (figures 24 et 25).

La variation des rendements faradiques relatifs aux divers produits d'oxydation ménagée avec la température est rapportée par le tableau 5 pour plusieurs taux d'avancement de la réaction, ainsi que sur la figure 26 pour les rendements relatifs à l'acétaldéhyde et à l'acide acétique et sur la figure 27 qui décrit le rendement total en produits d'oxydation ménagée dosés.

Rdt %	60 Coulombs			250 Coulombs			500 Coulombs		
	25°C	50°C	80°C	25°C	50°C	80°C	25°C	50°C	80°C
CH_3CHO	55	65	95	13	23	47	6	16	34
CH_3COOH	0	3	0	12	20	30	4	11	24
CHOCHO	9	2	0	4	4	2	2	3	2
CH_2OHCHO.....	1	1	0	0	1	1	0	1	1
HCHO	2	1	2	1	1	1	1	1	1
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	67	72	97	30	49	81	13	32	62
									(CO_2 45%)

Tableau 5 : Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de la température, pour différentes quantités d'électricité débitées à 0,95 V/ENH

(H_2SO_4N , $P_{C_2H_4}$ = 1 atm)

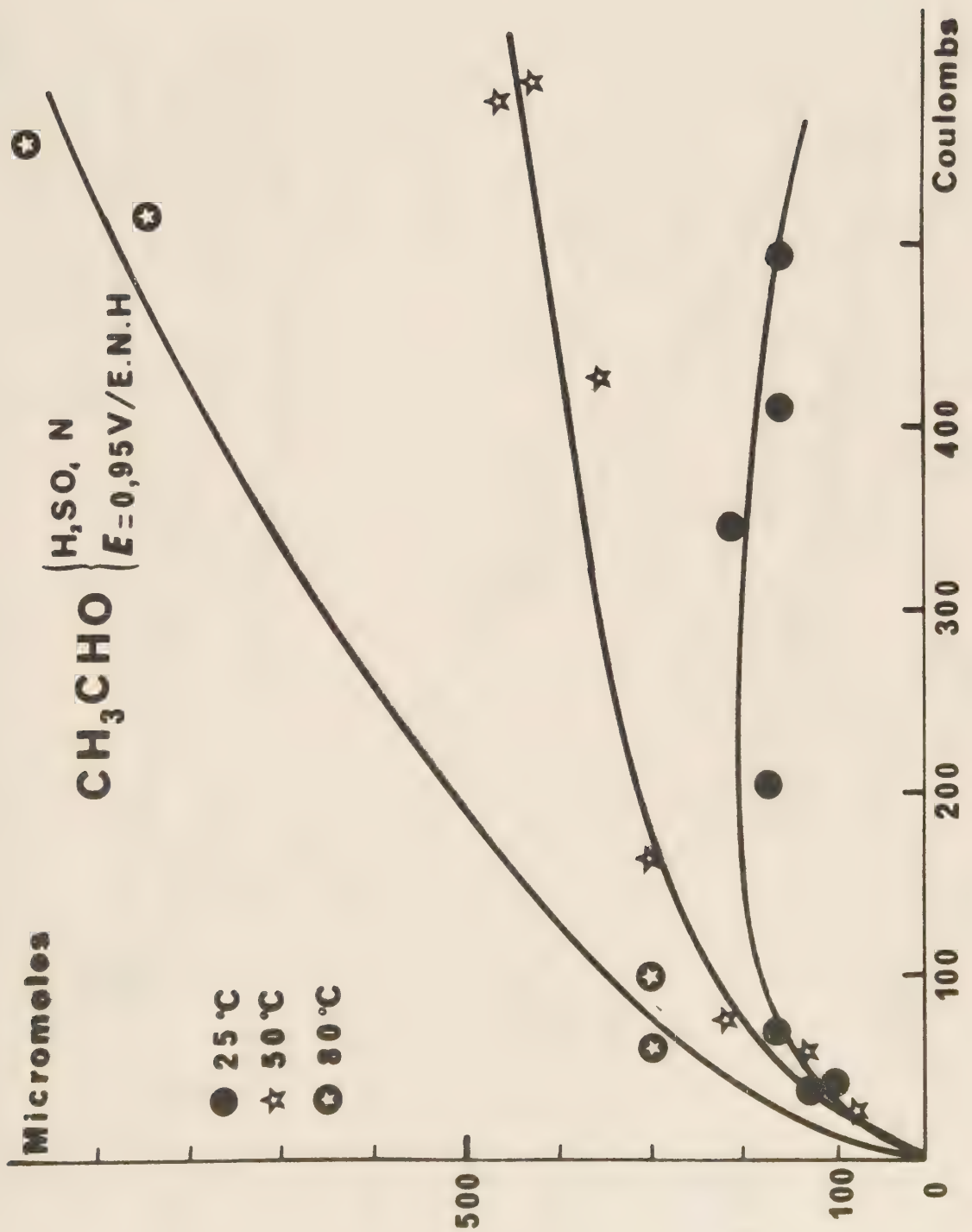


FIGURE 24. Quantités d'acétal dehyde formé, à différentes températures, à 0,95 V/ENH.

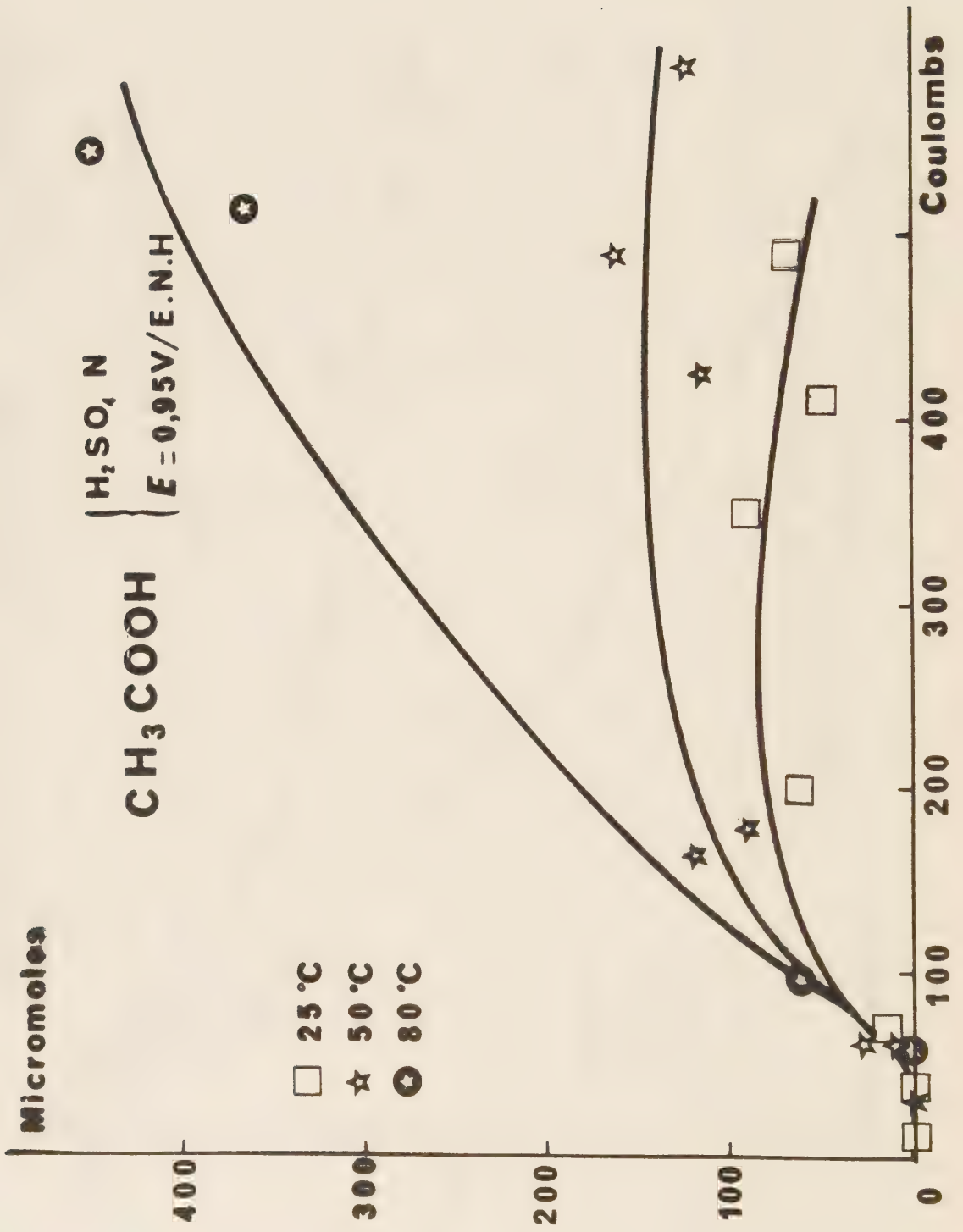


FIGURE 25. Quantités d'acide acétique formé, à différentes températures, à 0,95 V/ENH.

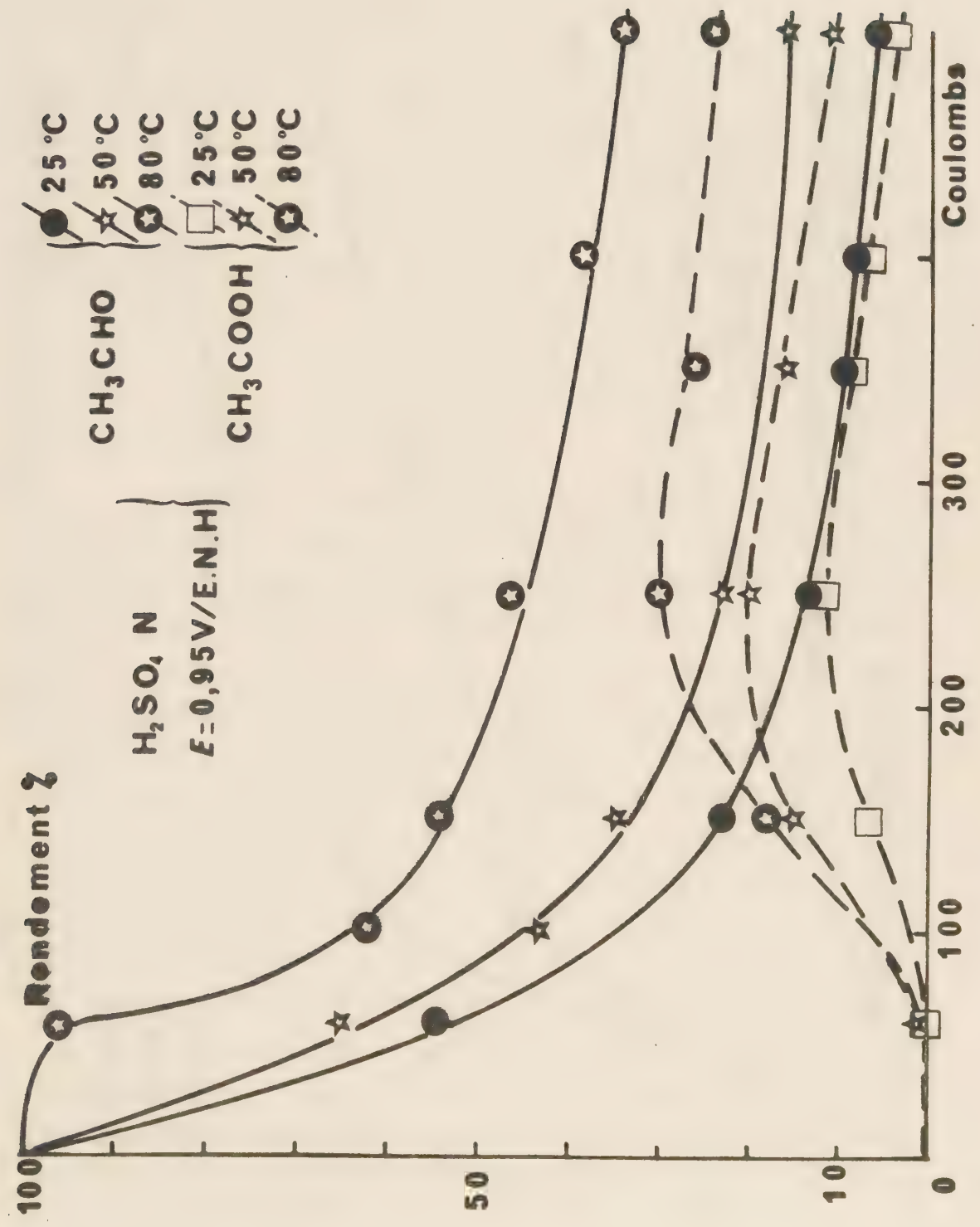


FIGURE 26. Rendements faradiques relatifs aux CH_3 CH O et CH_3 COOH formés à différentes températures, à 0,95 V/ENH.

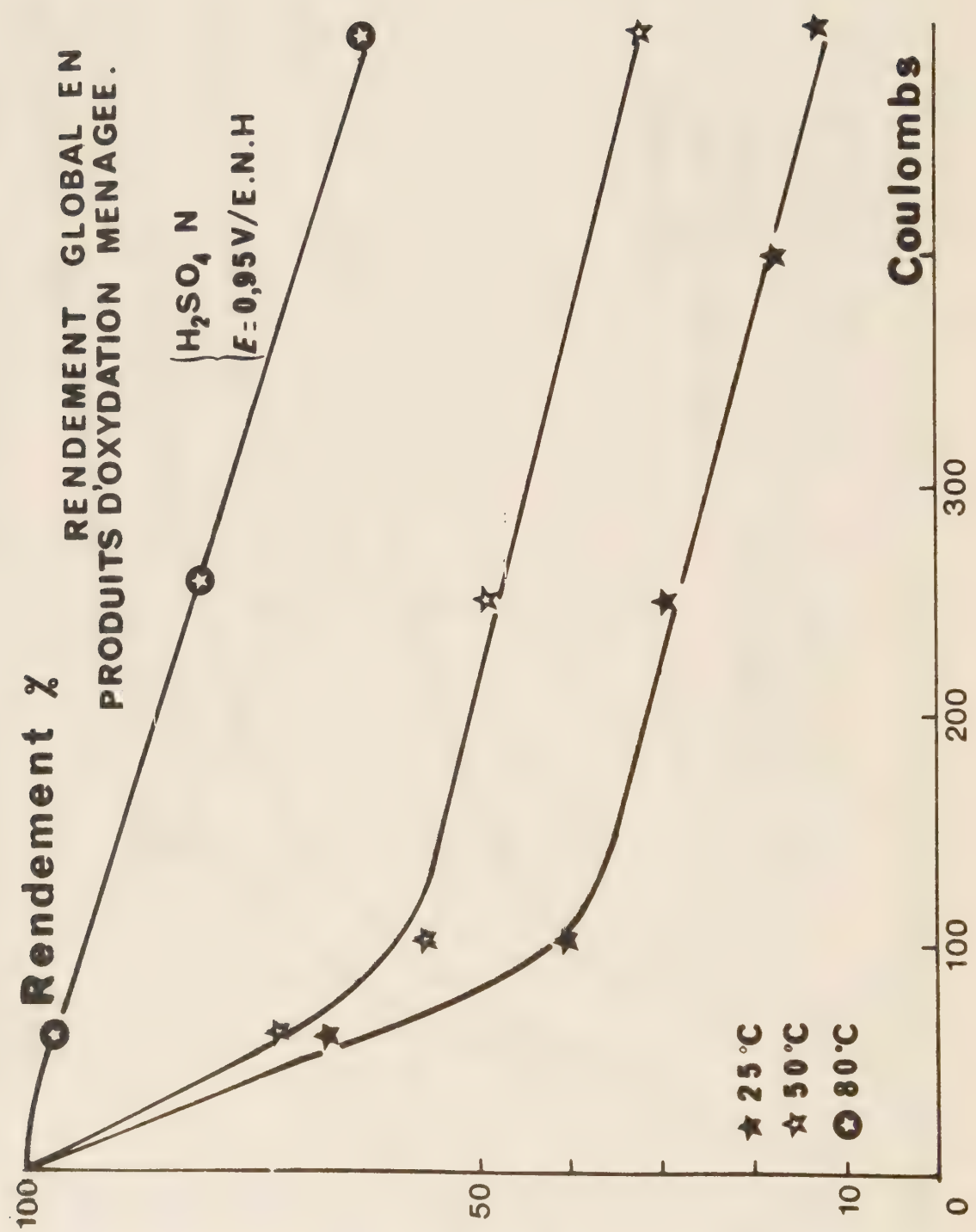


FIGURE 27. Rendement faradique global en produits d'oxydation ménagée formés, à différentes températures, à 0,95 V/ENH.

Ces résultats font apparaître clairement que l'acétaldéhyde est le produit principal formé et même pratiquement le seul en début d'électrolyse, à 80°C. Pour un nombre de coulombs débités plus élevé, assez rapidement intervient la formation d'acide acétique.

La figure 26 fait apparaître que pour un nombre de coulombs donné le rendement de la transformation de l'éthylène en acétaldéhyde ou en acide acétique augmente très nettement lorsque la température s'élève. Cependant nous noterons que le rapport des rendements faradiques relatifs à ces deux composés est tel que $\left(\frac{\rho\ CH_3CHO}{\rho\ CH_3COOH}\right) \geqslant 1$ ce qui peut encore s'écrire $\left(\frac{M\ CH_3CHO}{M\ CH_3COOH}\right) \geqslant 2$, M CH_3CHO et M CH_3COOH représentant les quantités respectives de chaque produit pour un nombre de coulombs donné. Ces faits sont compatibles avec une oxydation de l'acétaldéhyde, sous une forme simple ou une forme complexe activé, en acide acétique, ce dernier étant probablement un produit intermédiaire également.

Nous remarquerons encore que le rendement total en produits d'oxydation ménagée augmente, pour un nombre de coulombs donné, avec l'élévation de la température. D'autre part, ce même rendement, à une température donnée, diminue lorsque la réaction d'électrolyse est plus avancée.

Nous avons pu, pour une électrolyse effectuée à 80°C, pour une quantité d'électricité débitée de l'ordre de 500 coulombs, identifier et doser, avec une précision de l'ordre de 15 %, le gaz carbonique formé. Le rendement faradique correspondant est d'environ 45 %, ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas formation en quantité importante d'autres produits que ceux décrits jusqu'ici. Cette constatation fait apparaître que, pour un nombre de coulombs donné, l'élévation de température favorise l'oxydation ménagée de l'éthylène en acétaldéhyde et acide acétique et défavorise au contraire son oxydation totale en gaz carbonique.

Nous remarquerons enfin qu'à 80°C et pour un faible taux d'avancement de l'électrolyse, nos résultats sont compatibles avec ceux de JOHNSON (10) qui rapporte la formation de l'acétaldéhyde comme produit très largement majoritaire. Le manque d'informations expérimentales dans cette publication ne nous permet pas une plus complète comparaison.

4.2.1.3 - Effets du pH et des anions à 25°C.

Des solutions d'éthylène dans les solutions aqueuses suivantes

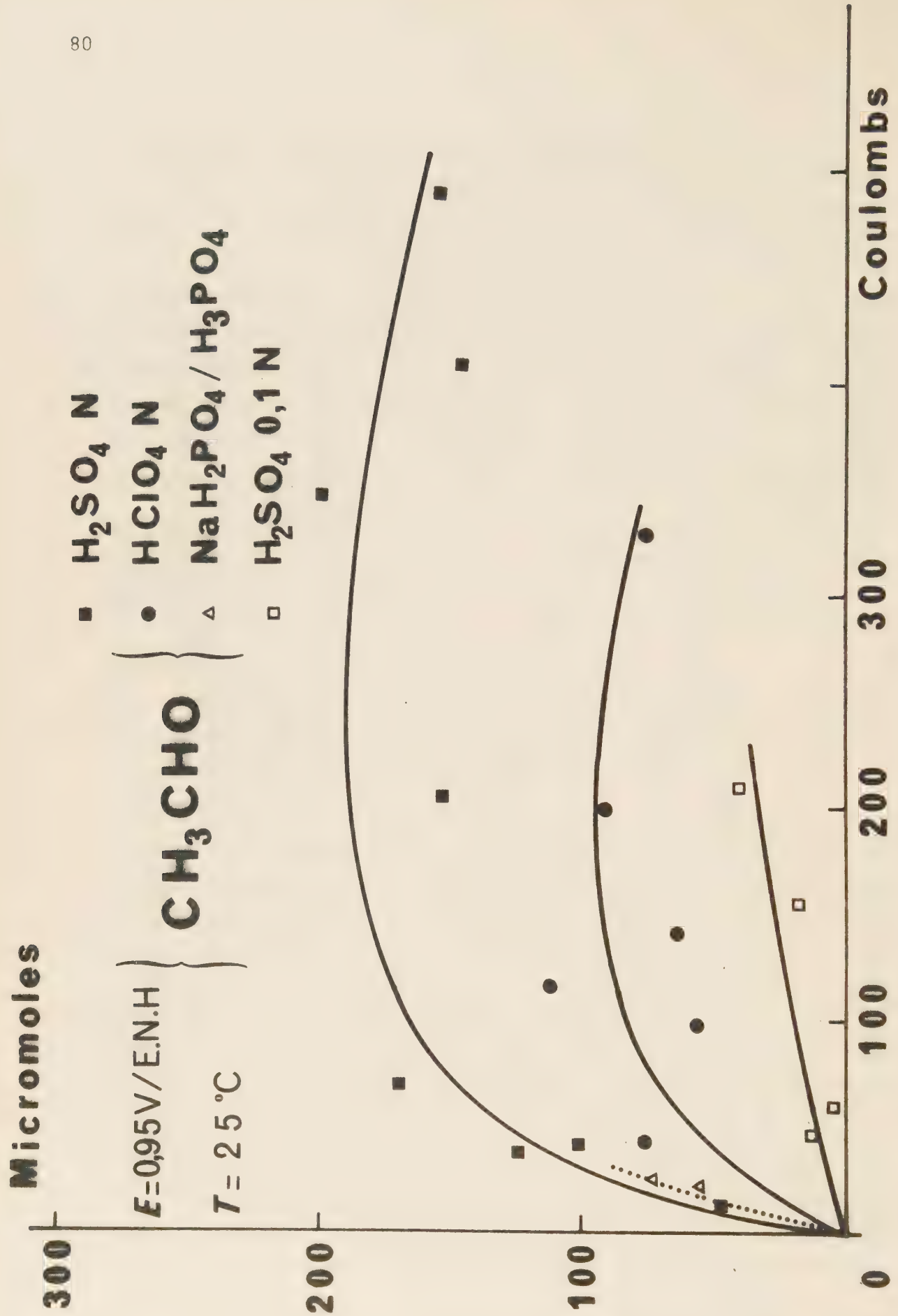


FIGURE 28. Quantités d'acétaldehyde formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_4$ tamponnées en pH acide à 0,95 V/ENH à des anodes d'or.

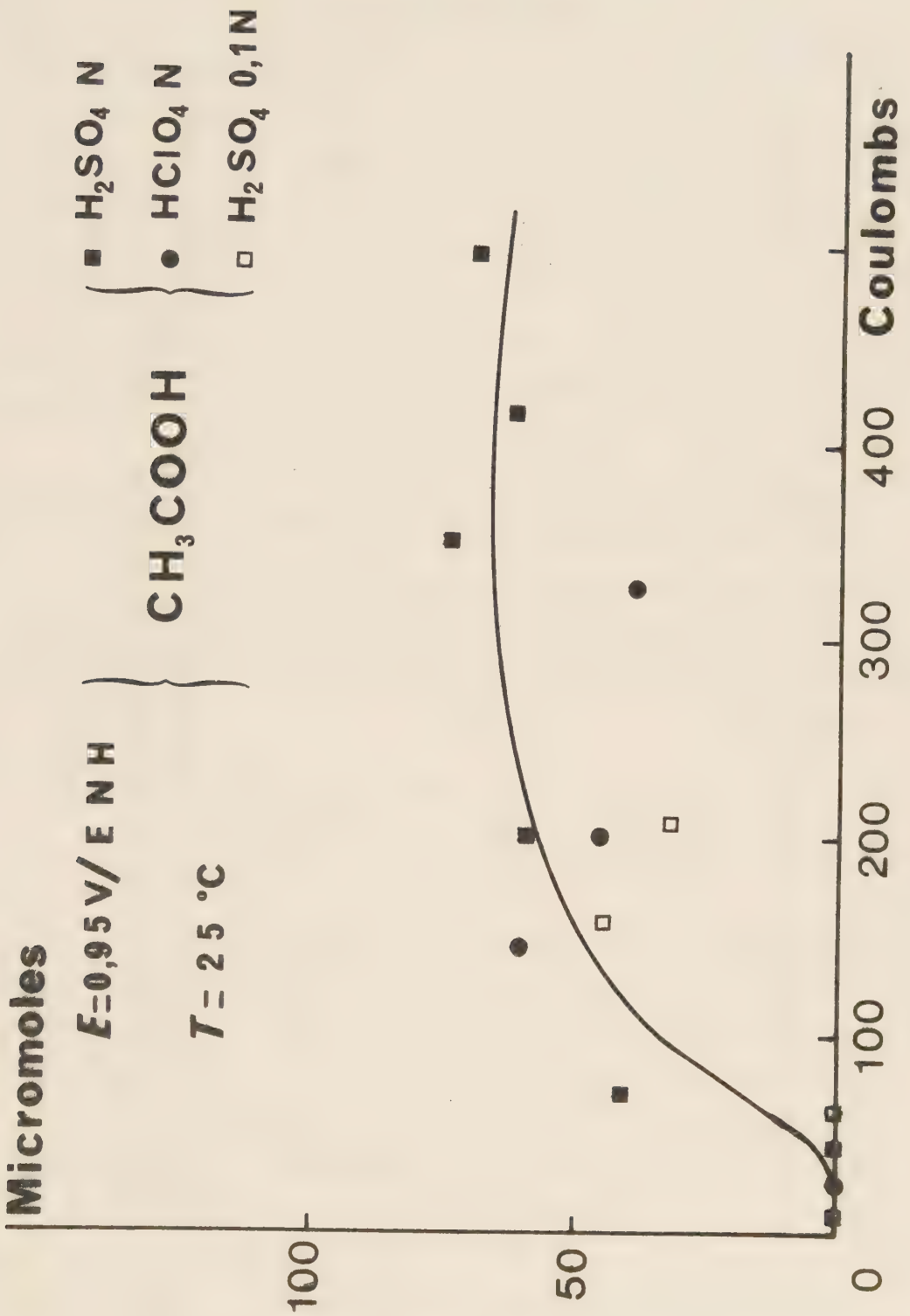


FIGURE 29. Quantités d'acide acétique formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_4$ tamponnées en pH acide à 0,95 V/ENH à des anodes d'or.

Rdt %	60 Coulombs			250 Coulombs	
	H_2SO_4 N	$HClO_4$ N	pH = 2,1	H_2SO_4 N	$HClO_4$ N
CH_3CHO	55	16	50	13	8
CH_3COOH	0	0	0	12	7
CHOCHO	9	2	2	4	1
CH_2OHCHO.....	1	0	4	0	0
HCHO	2	1	2	1	1
	—	—	—	—	—
Total	67	19	58	30	17

Tableau 6 : Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de l'électrolyte à 25°C, pour différentes quantités d'électricité débitées à 0,95 V/ENH

($P_{C_2H_4}$ = 1 atm)

ont été également électrolysées : $HClO_4$ N, H_2SO_4 0,1 N et tampon H_3PO_4/H_2NaPO_4 0,5 M.

La première constatation à faire ici est que la nature des produits formés n'est affectée ni par le pH ni par la nature de l'anion utilisé : acétaldéhyde, acide acétique et gaz carbonique sont les constituants principaux dosés. Les figures 28 et 29 font apparaître que les variations du nombre de moles de produits formés avec le taux d'avancement de la réaction ont les mêmes allures quels que soient les milieux électrolytiques employés.

Par contre, ces mêmes figures, ainsi que le tableau 6 qui rapporte les rendements faradiques des différents produits d'oxydation ménagée selon le milieu électrolytique, montrent que :

- le milieu $HClO_4$ N est quantitativement moins favorable à l'oxydation ménagée de l'éthylène que les autres milieux étudiés.

- le milieu tamponné par les phosphates est sensiblement équivalent au milieu sulfurique normal. Nous remarquerons cependant une légère tendance du premier cité à favoriser la formation du glycolaldéhyde plutôt que celle du glyoxal.

4.2.1.4 - Résumé des résultats relatifs aux électrolyses à 950 mV/ENH

L'examen des résultats précédemment décrits fait ressortir que, tous les autres paramètres étant fixés, :

- plus la quantité d'électricité débitée est importante, plus le rendement faradique en produits d'oxydation ménagée est faible, ce qui semble indiquer que ces produits sont des composés intermédiaires inhibiteurs dans la réaction d'oxydation totale de l'éthylène en gaz carbonique.

- plus particulièrement, nous avons noté qu'en début d'électrolyse l'acétaldéhyde est pratiquement le seul produit formé. Ce fait est compatible avec les observations concernant les pentes de Tafel (Cf. § 4.1.5) qui tendent vers une valeur de 60 mV par décade de courant lorsque la température s'élève.

- pour un taux d'avancement notable de la réaction, on aurait une inhibition de la transformation de l'éthylène en acétaldéhyde.

- l'influence du pH et des anions se traduit essentiellement par

l'observation d'un comportement sensiblement différent de $HClO_4N$ qui semble favoriser une oxydation totale de l'éthylène en gaz carbonique.

4.2.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé et fixé à 1200 mV/ENH.

Comme pour les électrolyses effectuées à 950 mVENH, nous avons noté que la densité du courant d'oxydation décroissait rapidement avec le temps, bien que la quantité d'éthylène présente restait pratiquement constante. La durée des expériences a été d'une demi-heure à plusieurs jours.

4.2.2.1 - Solutions d'éthylène tamponnées par H_2SO_4 N à 25°C.

A ce potentiel de 1200 mV/ENH, les produits majoritaires d'oxydation ménagée de l'éthylène sont l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Nous avons pu également doser des quantités notables de glyoxal et de formaldéhyde et, à un degré moindre, de glycolaldéhyde. D'autre part, le gaz carbonique a été identifié mais n'a pas été dosé systématiquement. En outre, nous avons pu mettre en évidence parfois un peu d'acide oxalique et d'acétone. Par contre, nous n'avons pu noter ni la formation d'alcool éthylique, ni celle des produits d'oxydation décrits dans la partie théorique, autres que ceux énumérés ci-dessus, pas plus que celle de produits condensés à trois, quatre ou un plus grand nombre d'atomes de carbone.

La figure 30 représente la variation de la quantité des différents produits d'oxydation ménagée avec la quantité d'électricité débitée. Il apparaît que, dans le domaine de quantité d'électricité compris entre 0 et 1000 coulombs, la quantité de chacun des produits formés est sensiblement proportionnelle à la quantité d'électricité débitée, ce qui correspond à un comportement très différent de celui relevé à 950 mV/ENH. Cette même figure fait apparaître que l'acétaldéhyde et l'acide acétique sont les produits majoritaires formés par oxydation de l'éthylène dans ces conditions. Les autres composés dosés sont en quantités moindres.

Le tableau 7 et la figure 31 sont relatifs aux rendements faradiques des différents produits dosés et au rendement global en produits d'oxydation ménagée. Au point de vue rendement faradique, il apparaît que l'acide acétique prédomine largement alors que les rendements en acétaldéhyde et en glyoxal sont du même ordre de grandeur.

L'examen de ces résultats, et en particulier celui de la figure 31 laisse à penser que, pour des quantités d'électricité supérieures à

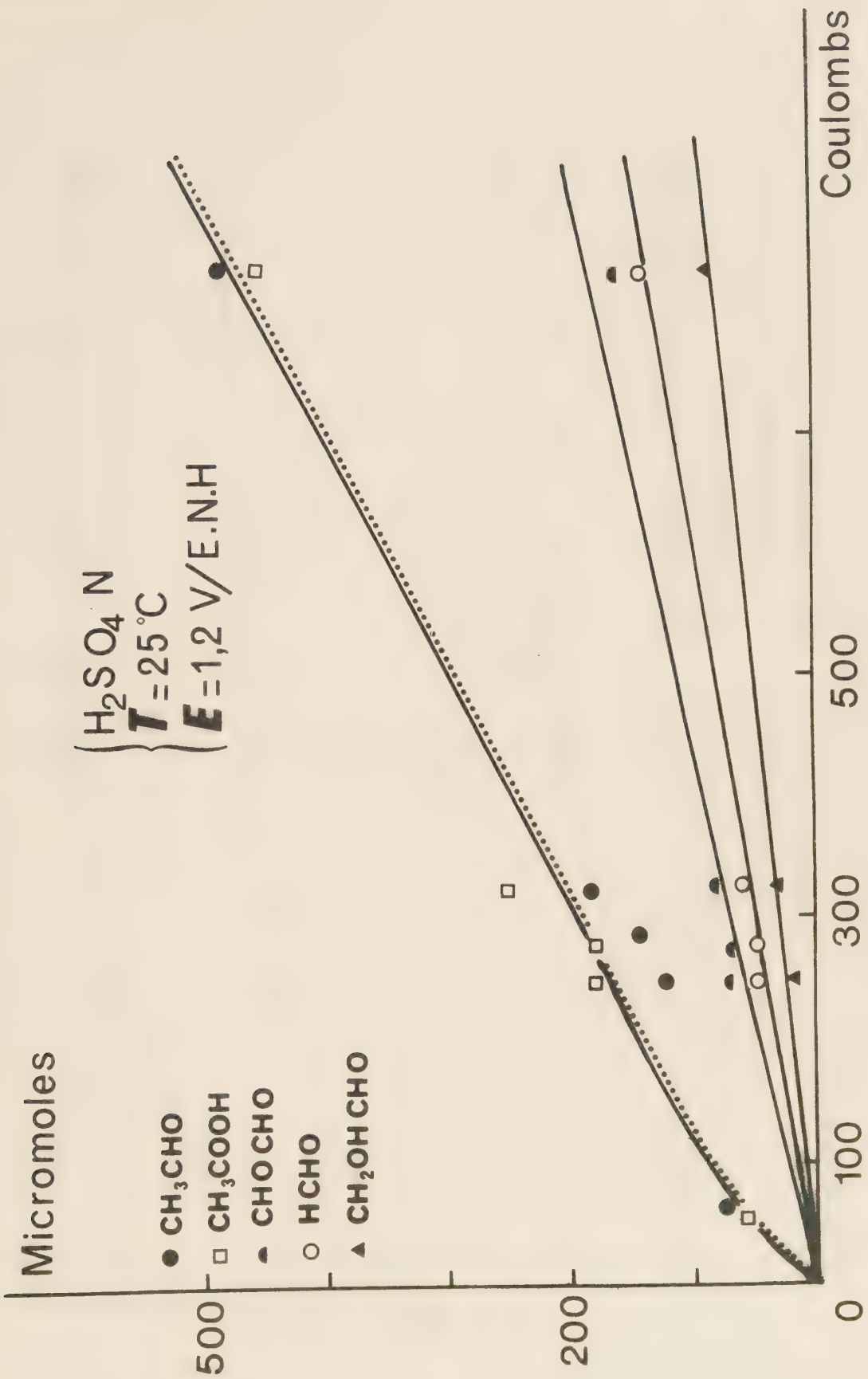


FIGURE 30. Quantités de produits d'oxydation ménagée formés lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques de C_2H_4 à des anodes d'or à 1,2 V/ENH.

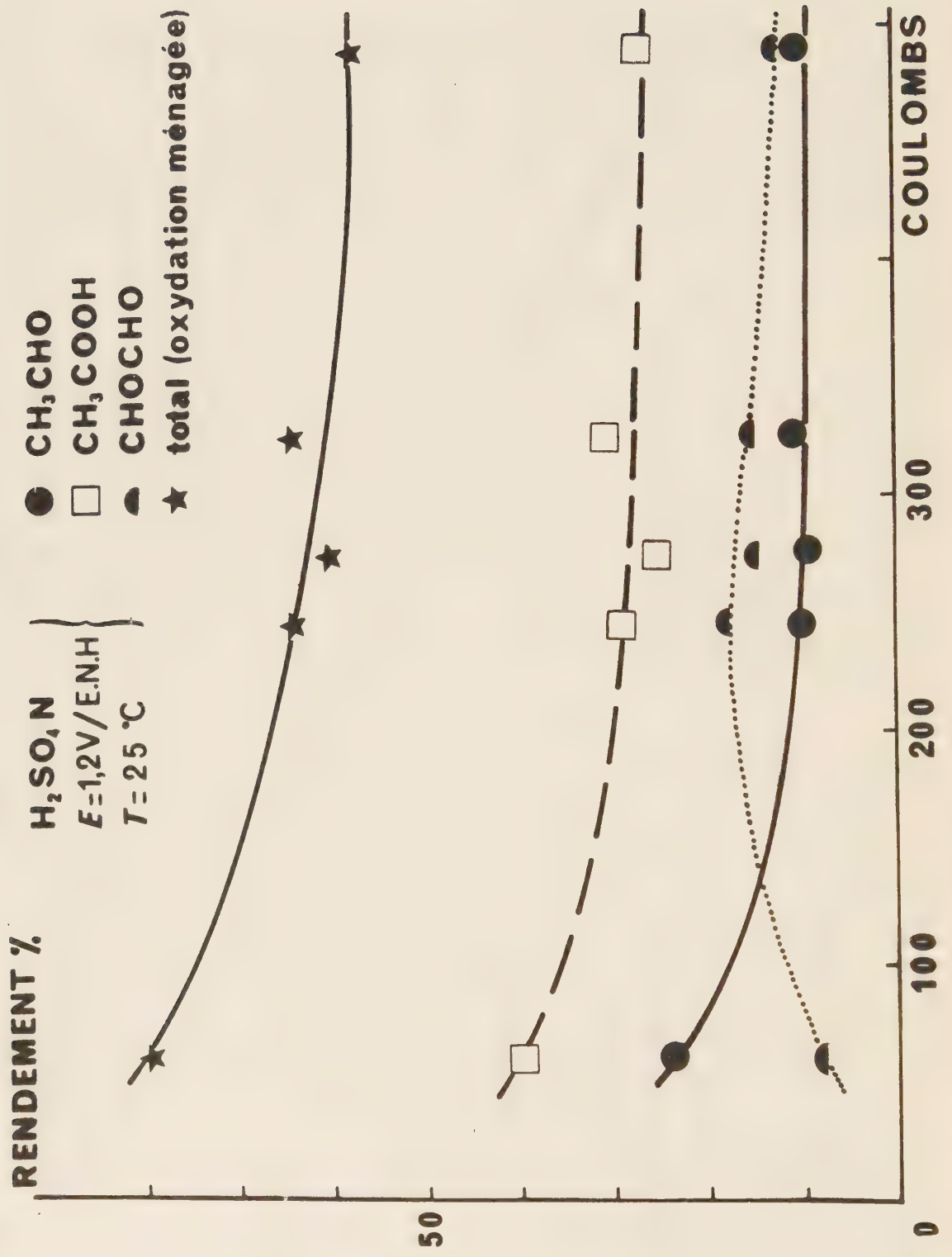


FIGURE 31. Rendements faradiques relatifs à divers produits d'oxydation ménagée formés à 1,2 V/ENH.

Rdt %	Coulombs 60	245	275	325	825
CH_3CHO	24	10	9	11	12
CH_3COOH	40	29	25	31	25
CHOCHO	8	18	14	15	11
CH_2OHCHO	4	3	4	4	4
HCHO	3	4	4	4	4
Total	79	64	56	65	56

Tableau 7 : Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de la quantité d'électricité débitée à 1,2 V/ENH

(H_2SO_4N , T = 25°C , $P_{C_2H_4}$ = 1 atm)

environ 60 coulombs dans nos conditions expérimentales, les formations d'acétaldéhyde et d'acide acétique sont compétitives.

D'autre part, il apparaît que ce potentiel de 1200 mV/ENH est, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, plus favorable à une oxydation ménagée de l'éthylène que le potentiel de 950 mV/ENH. Pour une quantité d'électricité de l'ordre de 500 coulombs le rendement total en produits d'oxydation ménagée est égal ou supérieur à 60 %. Ce rendement ne diminue d'ailleurs que lentement au cours de l'électrolyse : il atteint 55 % pour 850 coulombs. Le gaz carbonique a été identifié mais n'a pas été dosé; il est cependant le constituant probablement majoritaire des éventuels produits non identifiés ou dosés. Nous noterons la présence d'acide oxalique que nous n'avons cependant pas pu doser.

4.2.2.2 - Solutions d'éthylène tamponnées par H_2SO_4 N : influence de la température.

L'influence de la température n'affecte pas la nature des produits formés. Par contre, il apparaît, comme le montrent les figures 32, 33, 34, 35 et 36, relatives respectivement aux quantités d'acétaldéhyde, d'acide acétique, de glyoxal, de formaldéhyde et de glycolaldéhyde dosées, que l'élévation de la température provoque des variations sensibles des quantités de produits formés. Nous noterons dès à présent que, pour un taux d'avancement de l'électrolyse donné, la quantité d'acétaldéhyde ou d'acide acétique formée croît avec la température, tandis que celle de glyoxal, de glycolaldéhyde et de formaldéhyde diminue quand la température augmente, ainsi d'ailleurs que celle de CO_2. En conclusion donc, d'une façon générale l'augmentation de la température joue au détriment de la formation de certains des produits les plus oxydés.

Le tableau 8 et les figures 37 et 38 précisent, pour diverses quantités d'électricité débitées, les variations des rendements faradiques des divers produits et celle du rendement total en produits d'oxydation ménagée avec la température. Nous noterons que ce diagramme précise que pour tout taux d'avancement de l'électrolyse le rendement global des produits d'oxydation ménagée dosés augmente lorsque la température s'élève.

Nous signalerons en outre que nous avons pu doser le gaz carbonique formé au cours d'une électrolyse à 80°C en milieu H_2SO_4 N et que nous avons trouvé un rendement faradique, pour ce composé, voisin de 15 % pour 500 coulombs débités, ceci alors que 77 % des produits d'oxydation ménagée

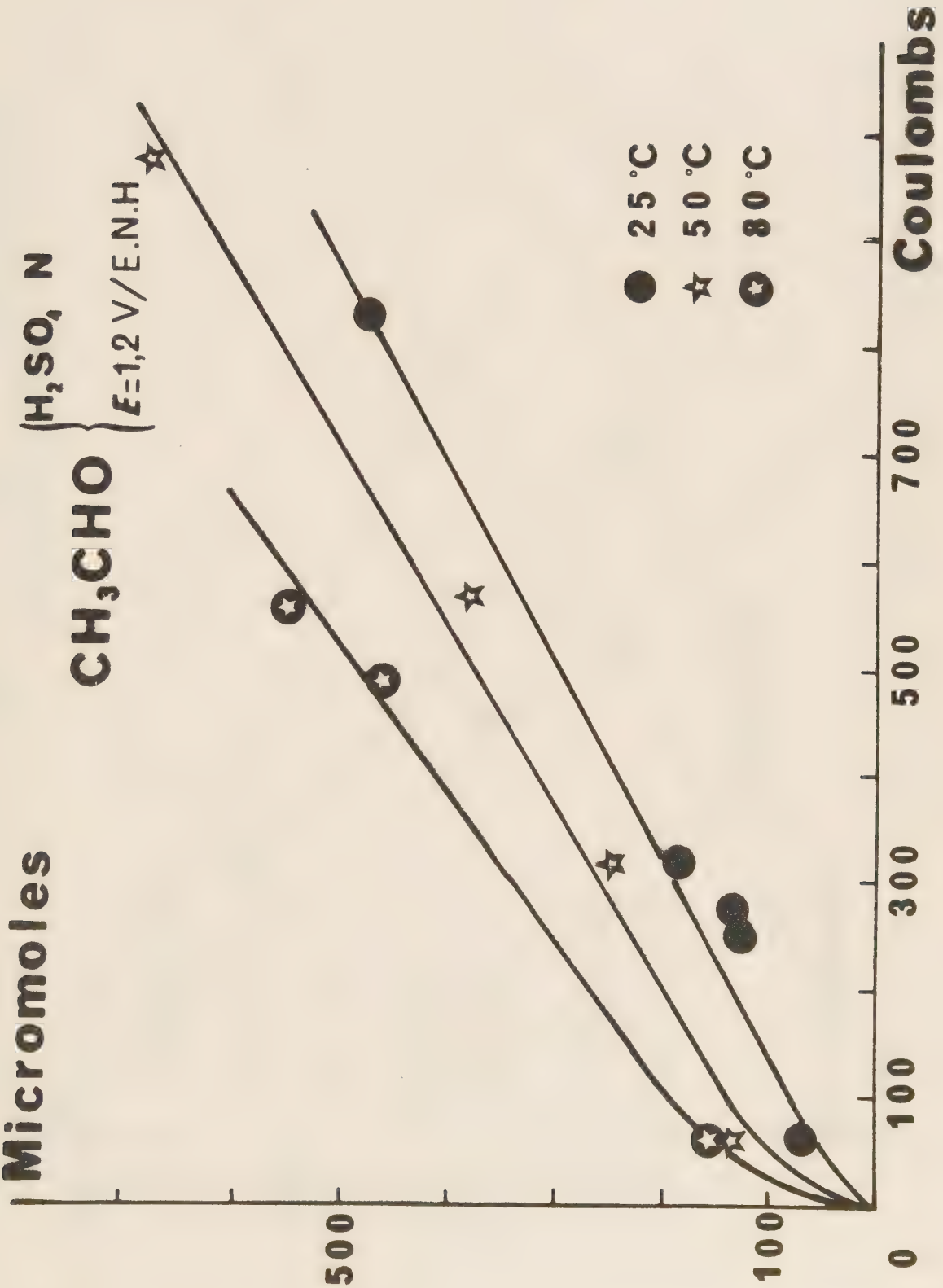


FIGURE 32. Quantités d'acétaldehyde formé, à différentes températures, à 1,2 V/ENH.

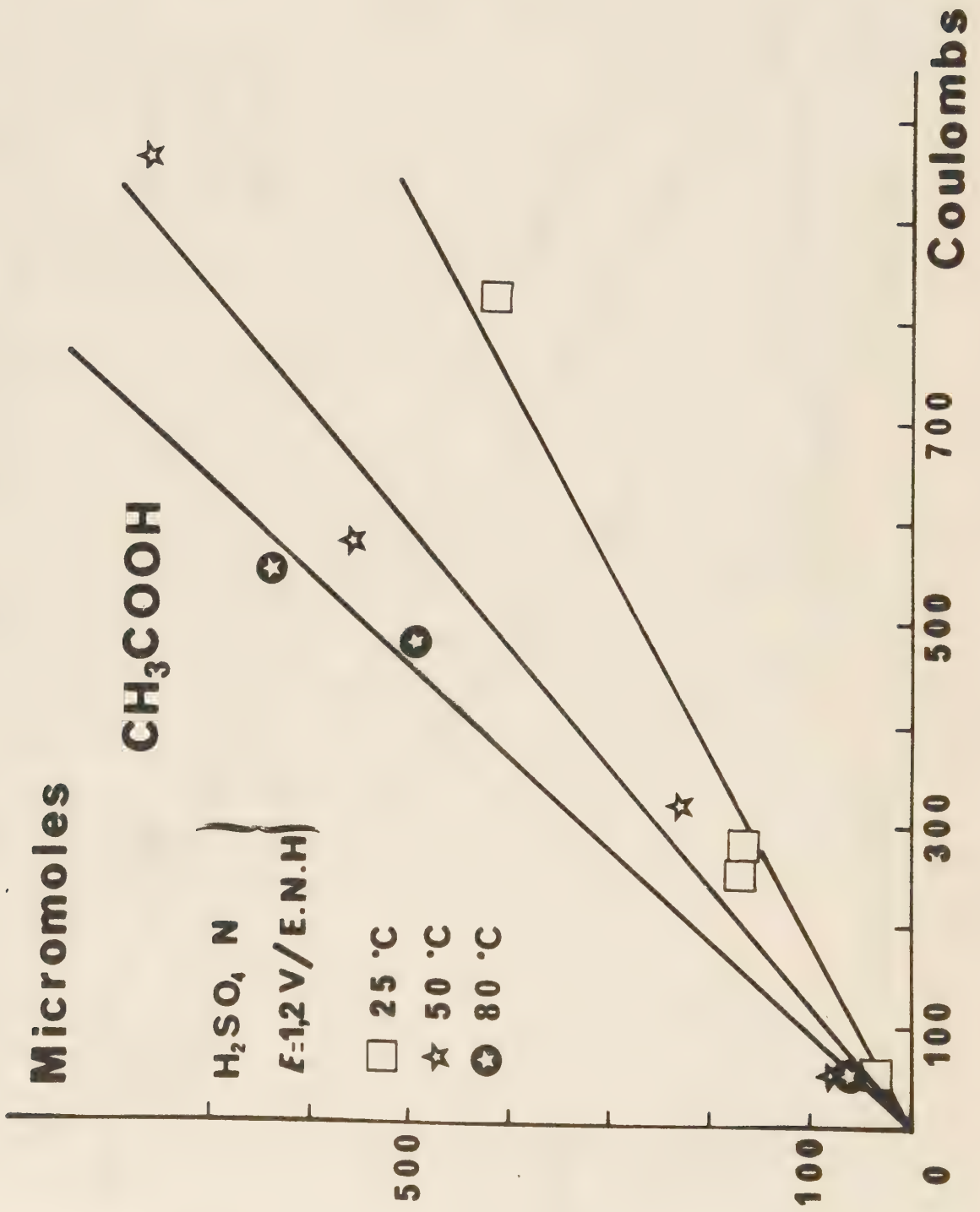


FIGURE 33. Quantités d'acide acétique formé, à différentes températures, à 1,2 V/ENH.

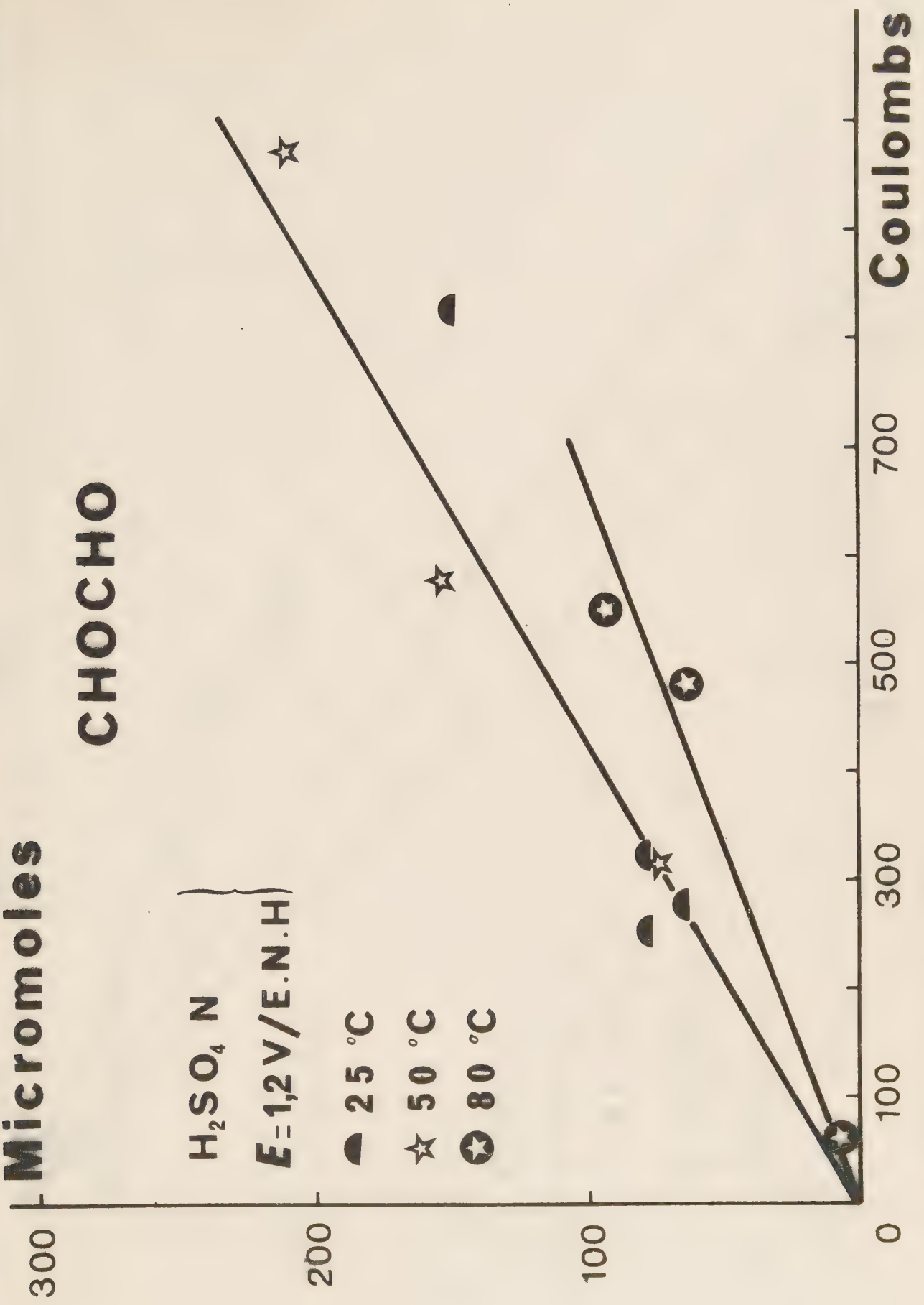


FIGURE 34. Quantités de glyoxal formé, à différentes températures, à 1,2 V/ENH.

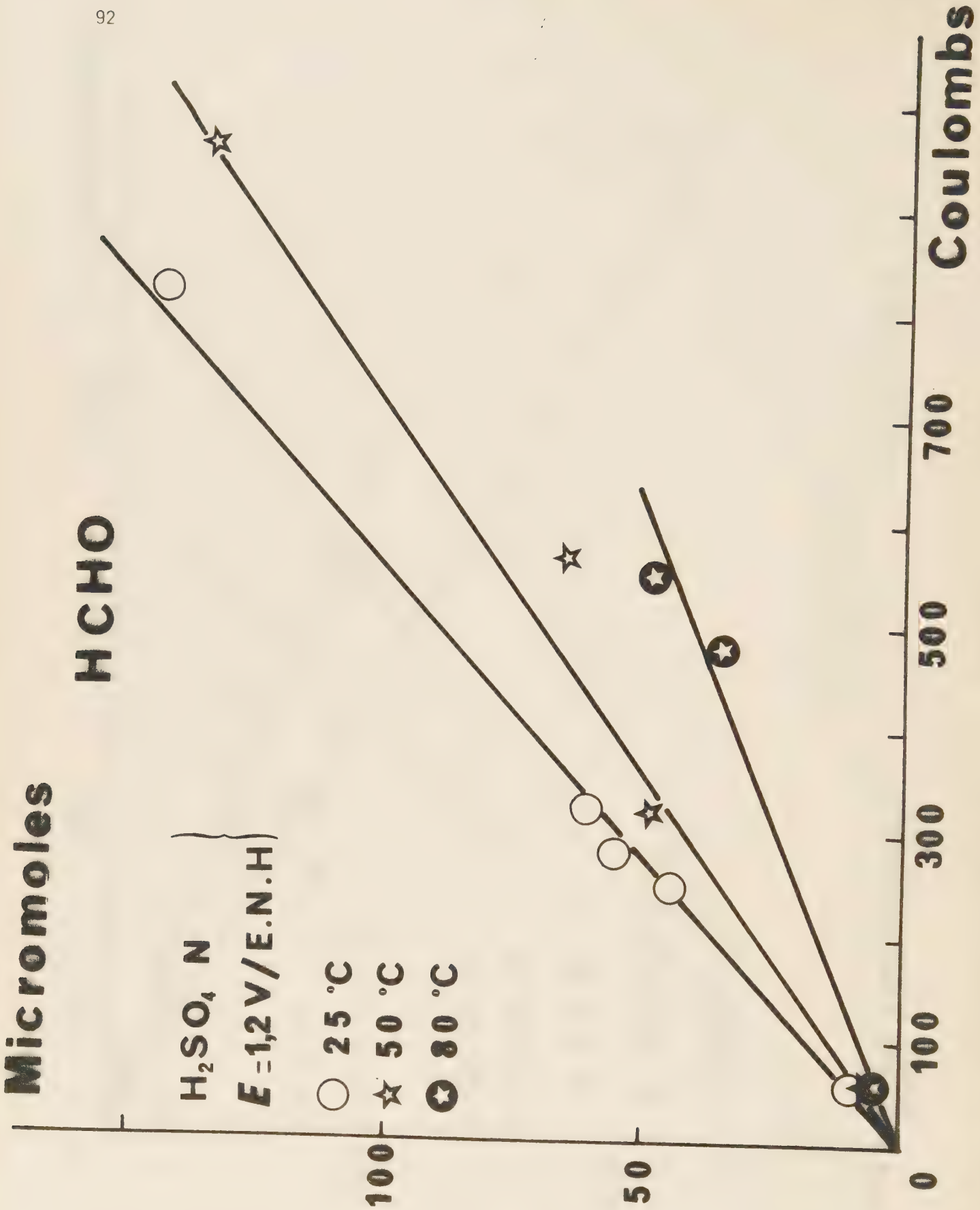


FIGURE 35. Quantités de formaldehyde formé, à différentes températures, à 1,2 V/ENH.

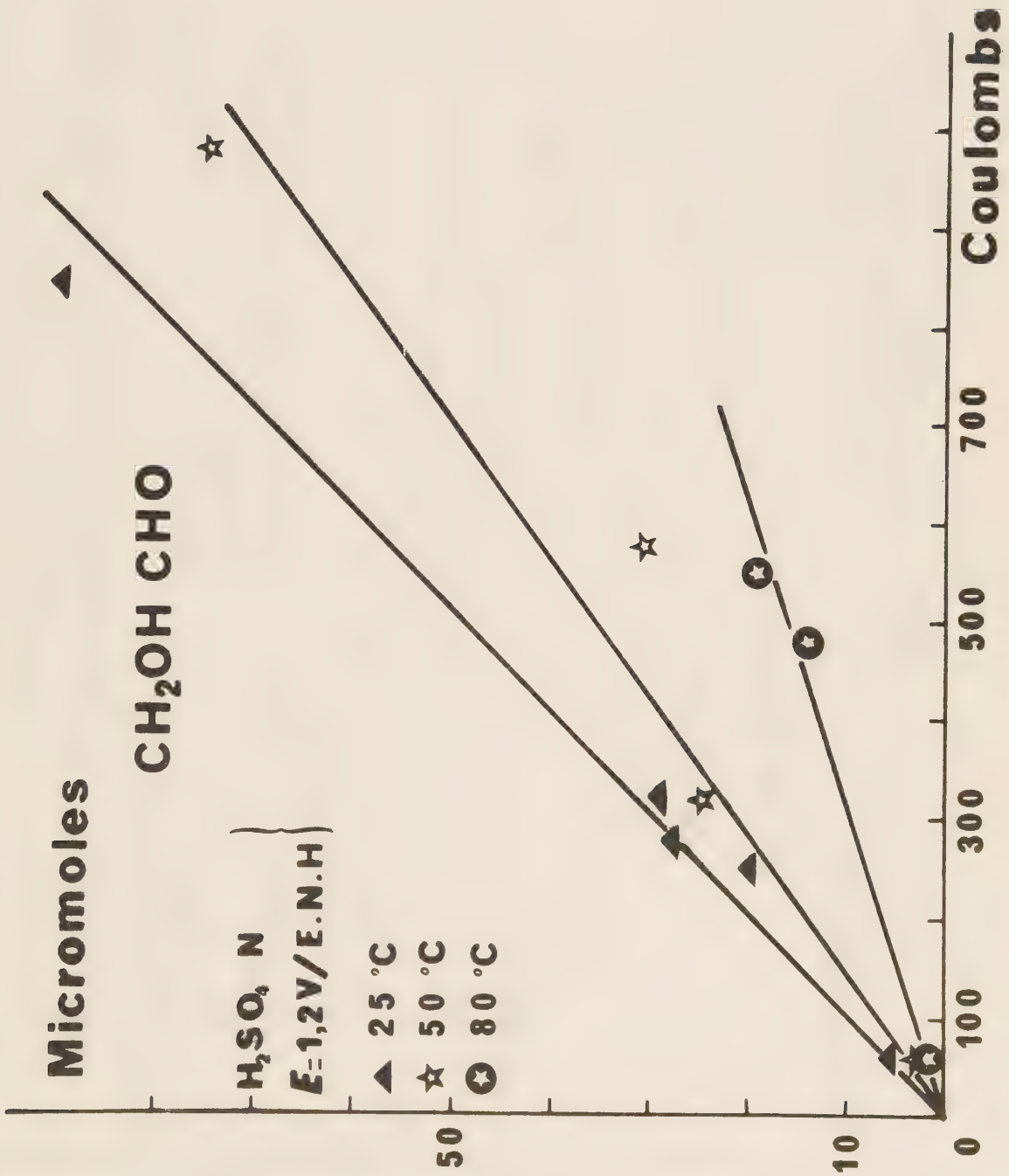


FIGURE 36. Quantités de glycolaldehyde formé, à différentes températures, à 1,2 V/ENH.

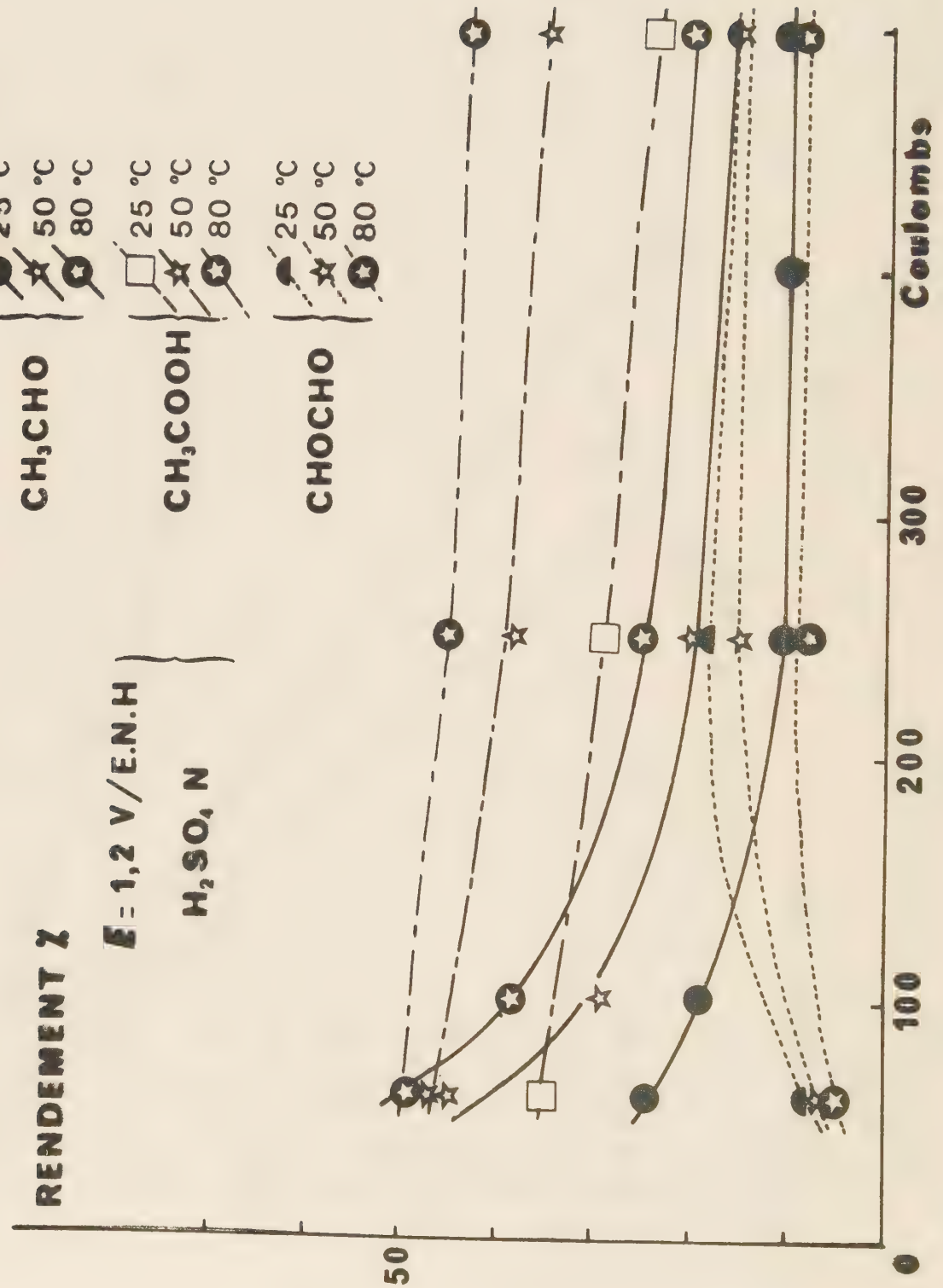


FIGURE 37. Rendements faradiques relatifs aux produits d'oxydation ménagée formés, à différentes températures, à 1,2 V/ENH.

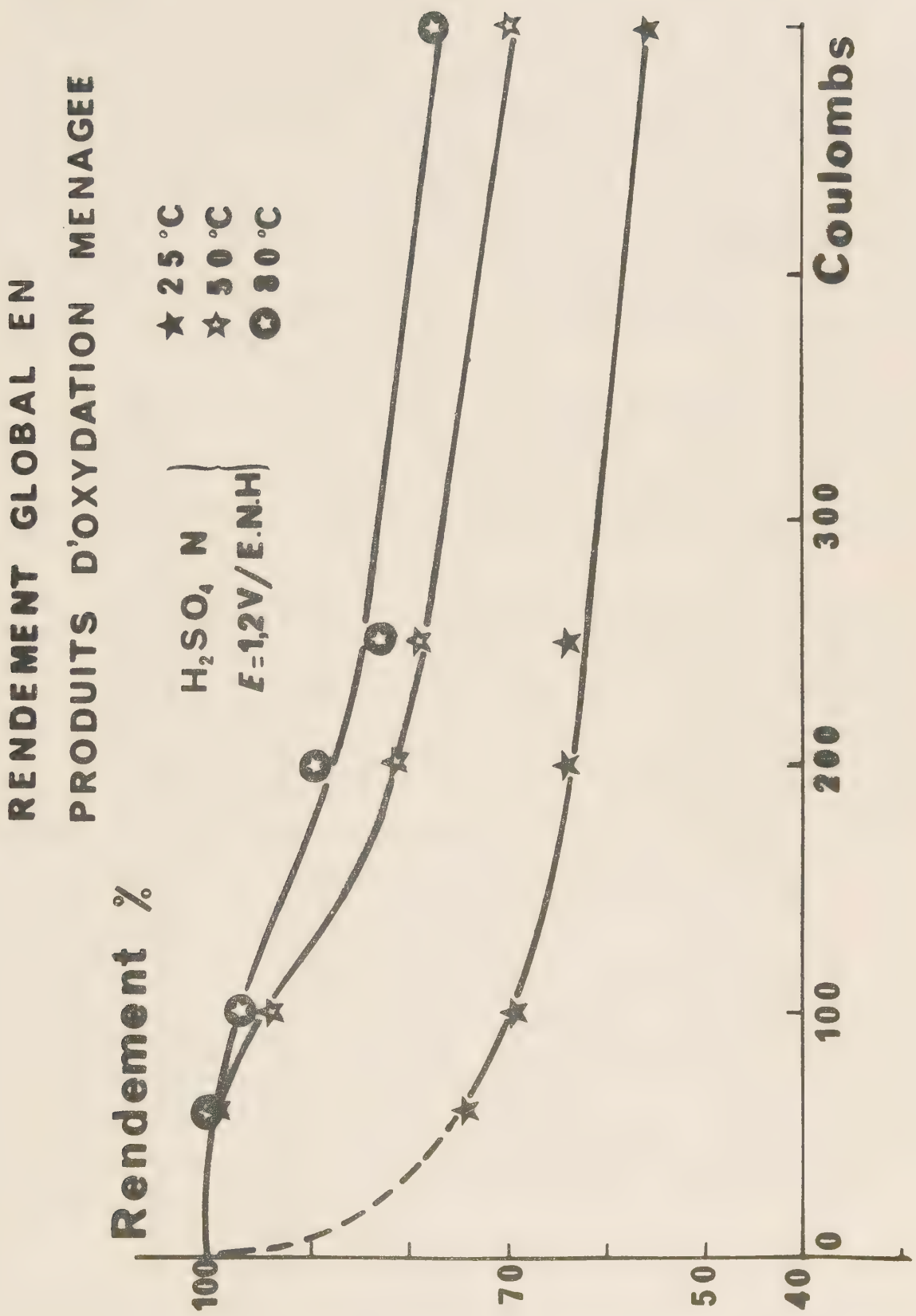


FIGURE 38. Rendement faradique global en produits d'oxydation ménagée formés, à différentes températures, à 1,2 V/ENH.

	60 Coulombs				250 Coulombs			500 Coulombs			750 Coulombs		
Rdt %	0°C	25°C	50°C	80°C	25°C	50°C	80°C	25°C	50°C	80°C	25°C	50°C	80°C
CH_3CHO	28	24	45	50	10	20	25	11	15	20	11	13	17
CH_3COOH	27	35	47	49	29	38	45	23	35	43	25	31	42
CHOCHO	5	8	7	5	18	15	8	15	15	10	12	15	10
CH_2OHCHO.....	7	4	3	2	3	3	2	4	3	2	4	3	2
HCHO	4	3	2	1	4	3	2	4	2	2	3	2	1
Total	71	74	104	107	64	79	82	57	70	77 (CO_2 15%)	55	64	72

Tableau 8 : Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de la température, pour différentes quantités d'électricité débitées à 1,2 V/ENH

(H_2SO_4N , $P_{C_2H_4}$ = 1 atm)

ont été dosés par ailleurs. Ce résultat laisse à penser que le gaz carbonique est le produit très majoritaire parmi ceux que nous n'avons pas pu doser ou même identifier.

La figure 37 fait apparaître également que l'on a, à 1200 mV/ENH et pour toute température, les valeurs suivantes pour les rapports des rendements faradiques relatifs à l'acétaldéhyde et à l'acide acétique.

$(\frac{\rho\ CH_3CHO}{\rho\ CH_3COOH}) \leqslant 1$ ce qui peut encore s'écrire $(\frac{M\ CH_3CHO}{M\ CH_3COOH}) \leqslant 2$,

ces valeurs tendant rapidement vers 0,5 et 1 respectivement. Nous notons là un comportement très différent de celui observé lors de l'oxydation de l'éthylène à 950 mV/ENH.

Ainsi très rapidement, en fait lorsque la quantité de courant débitée est supérieure à une centaine de coulombs, l'acide acétique est le produit majoritaire formé, puisque son rendement faradique représente, à toute température, au moins la moitié du rendement global en produits d'oxydation ménagée.

Nous rappellerons enfin que, à ce potentiel de 1200 mV/ENH, la formation des composés glyoxal, glycolaldéhyde et formaldéhyde, et par extension gaz carbonique, n'est pas négligeable. D'autre part, une élévation de température défavorise la formation de ces produits alors qu'elle favorise celle de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique qui sont, dans l'ensemble, moins oxydés. Il est possible d'admettre que cette augmentation de température accroît la vitesse de désorption des corps peu oxydés et donc empêche l'oxydation plus poussée des espèces intermédiaires.

4.2.2.3 - Effets du pH et des anions à 25°C.

D'une manière générale, à ce potentiel de 1200 mV/ENH, il a été montré que la nature des produits formés n'était pas affectée ni par le pH ni par les anions des couples tampons utilisés.

Par contre, comme dans l'étude à 950 mV/ENH, il apparaît que les rendements faradiques relatifs aux divers produits varient selon l'électrolyte utilisé (tableau 9).

Les figures 39, 40, 41, 42 et 43 représentent les quantités d'acétaldéhyde, d'acide acétique, de glyoxal, de formol et de glycolaldéhyde, obtenues en fonction du taux d'avancement de l'électrolyse dans différents électrolytes.

L'examen de ces résultats fait apparaître que le milieu $HClO_4$ N

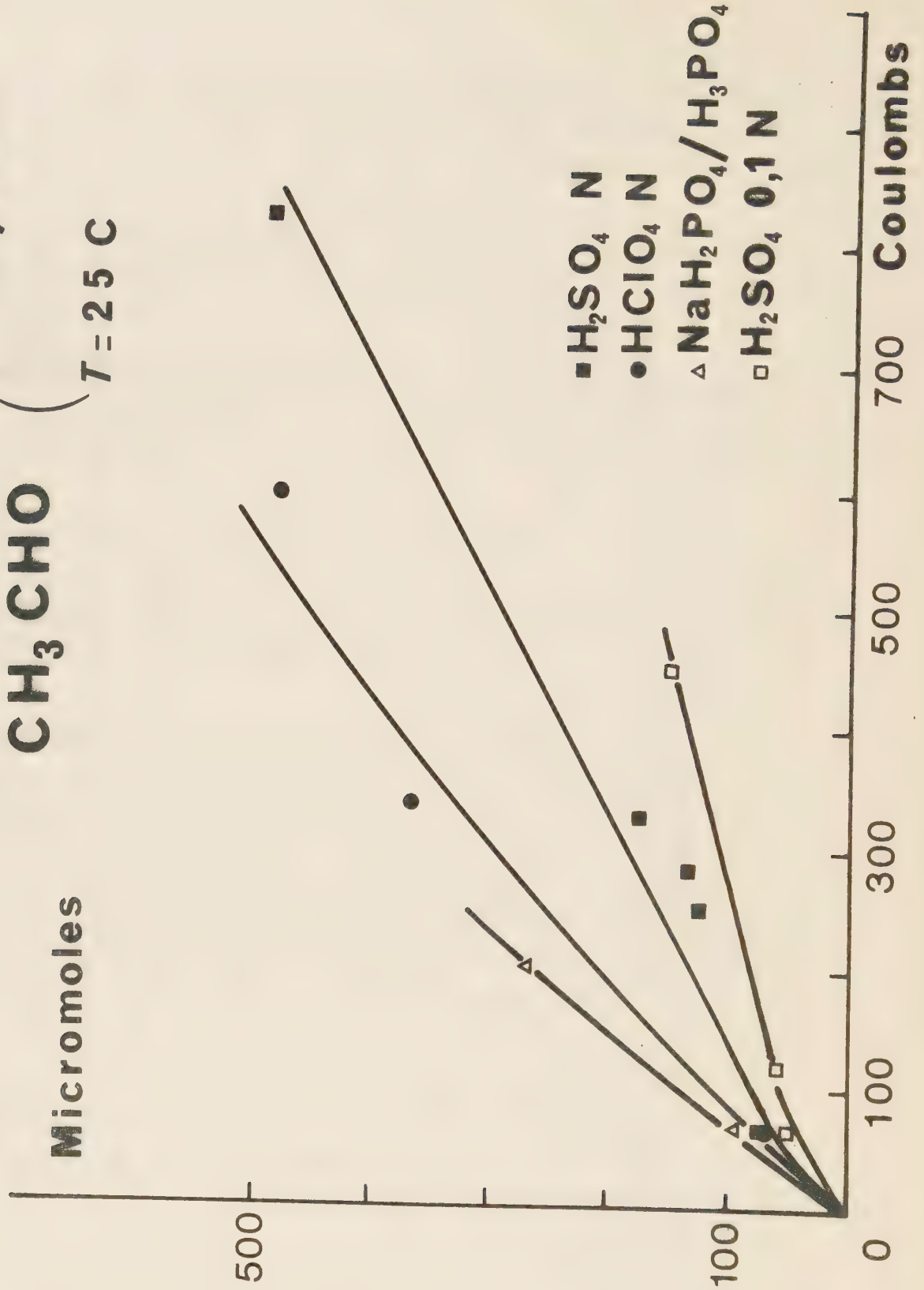


FIGURE 39. Quantités d'acétaldehyde formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_4$ tamponnées en pH acide à 1,2 V/ENH à des anodes d'or.

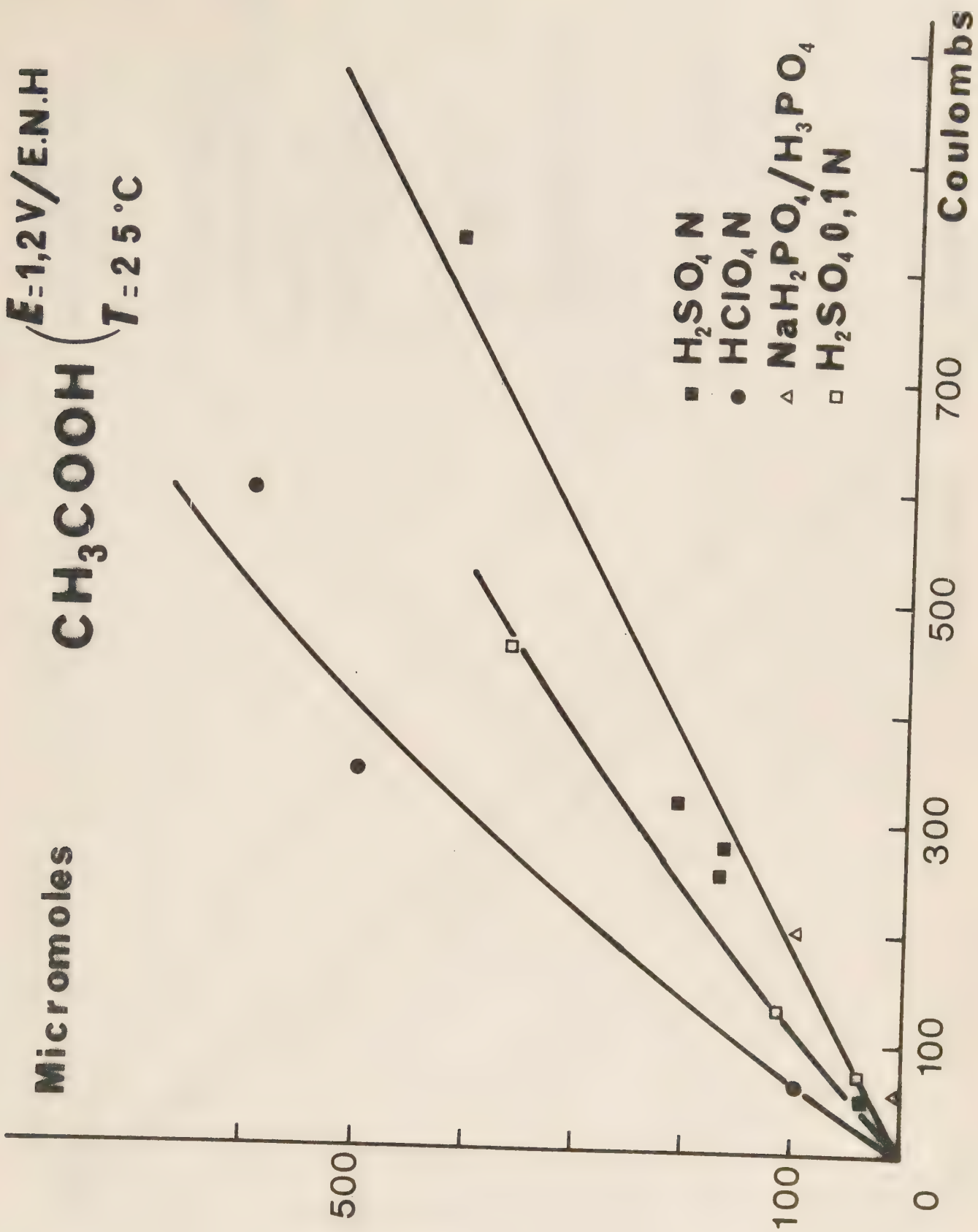


FIGURE 40. Quantités d'acide acétique formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_4$ tamponnées en pH acide à 1,2 V/ENH à des anodes d'or.

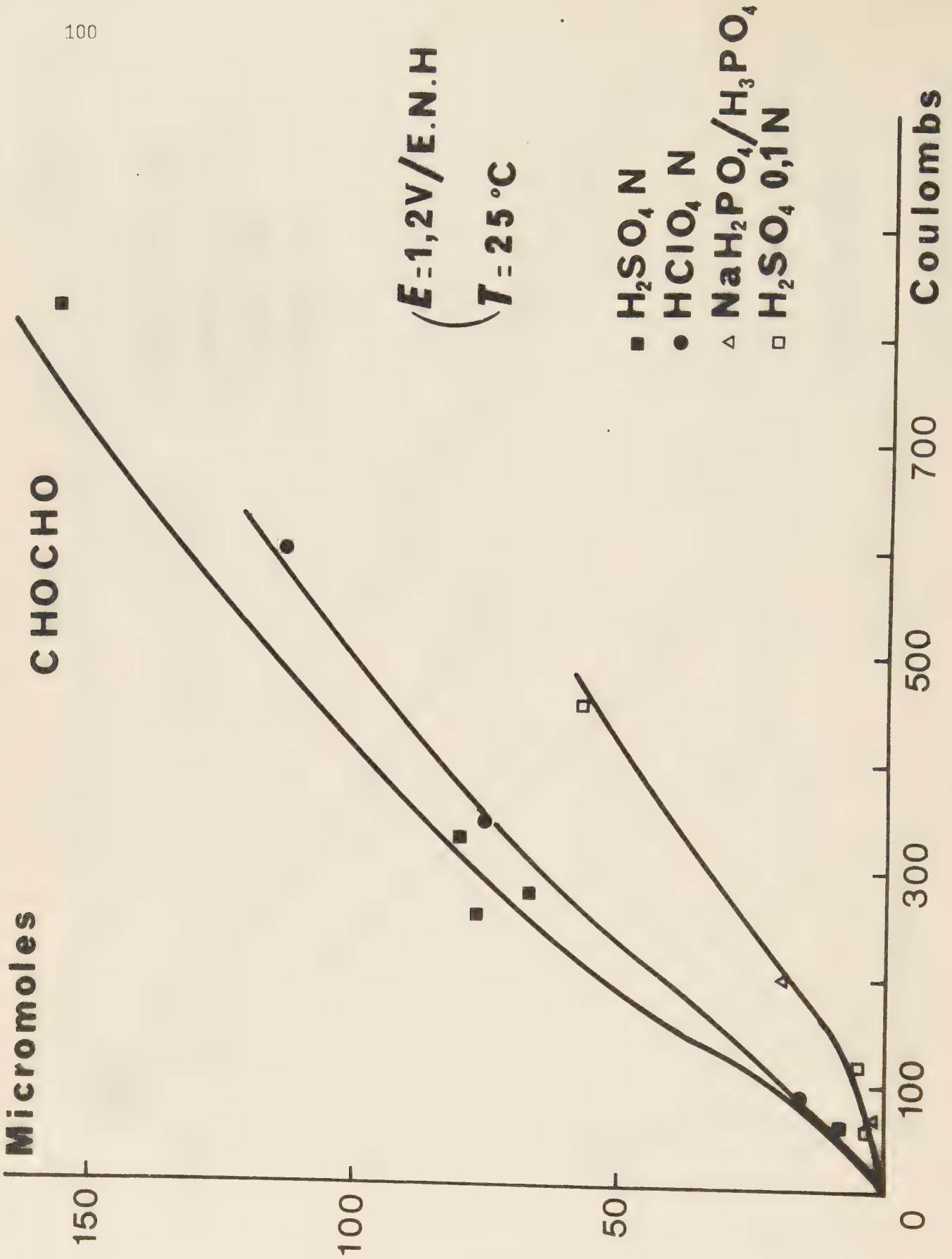


FIGURE 41. Quantités de glyoxal formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_4$ tamponnées en pH acide à 1,2 V/ENH à des anodes d'or.

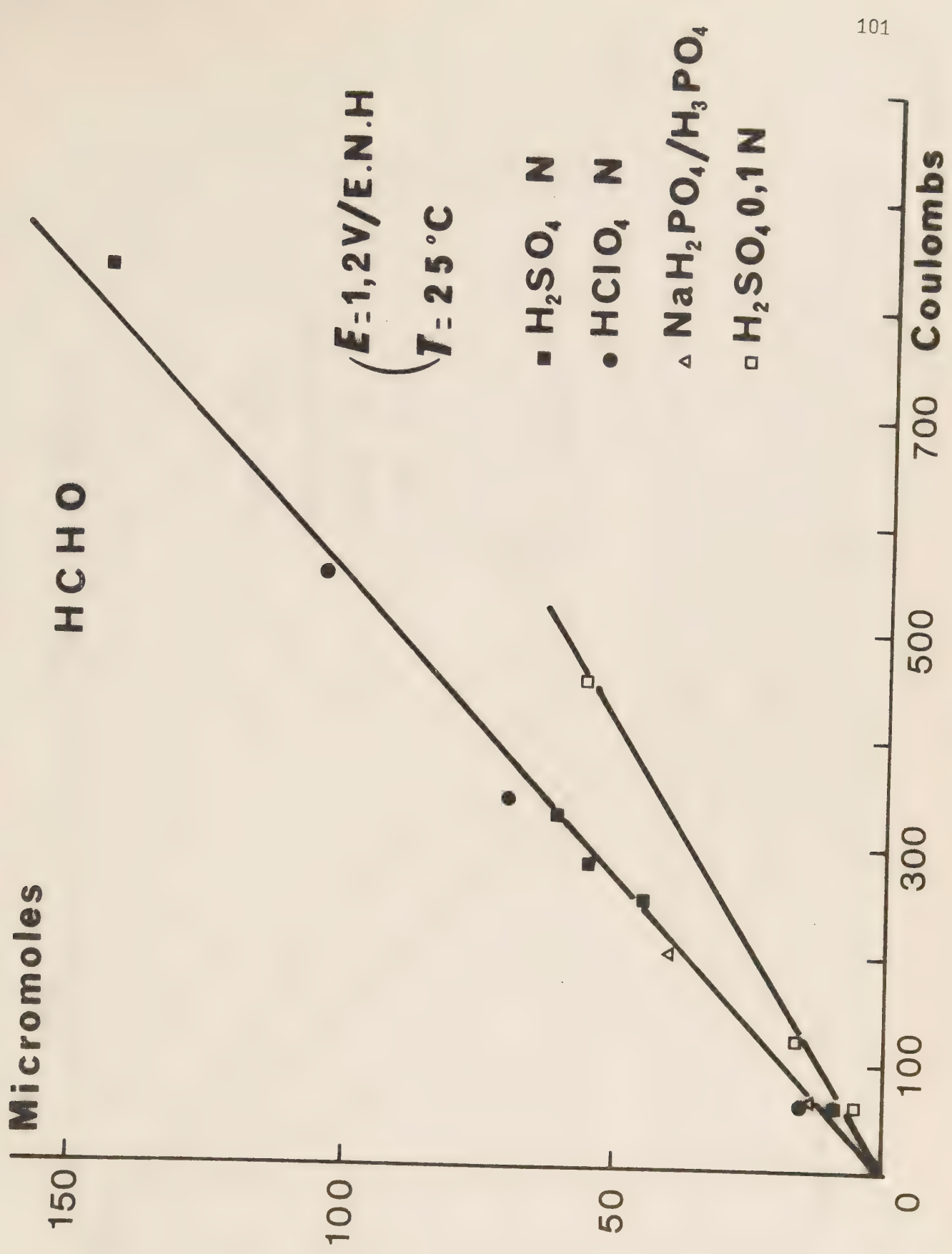


FIGURE 42. Quantités de formaldehyde formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_4$ tamponnées en pH acide à 1,2 V/ENH, à des anodes d'or.

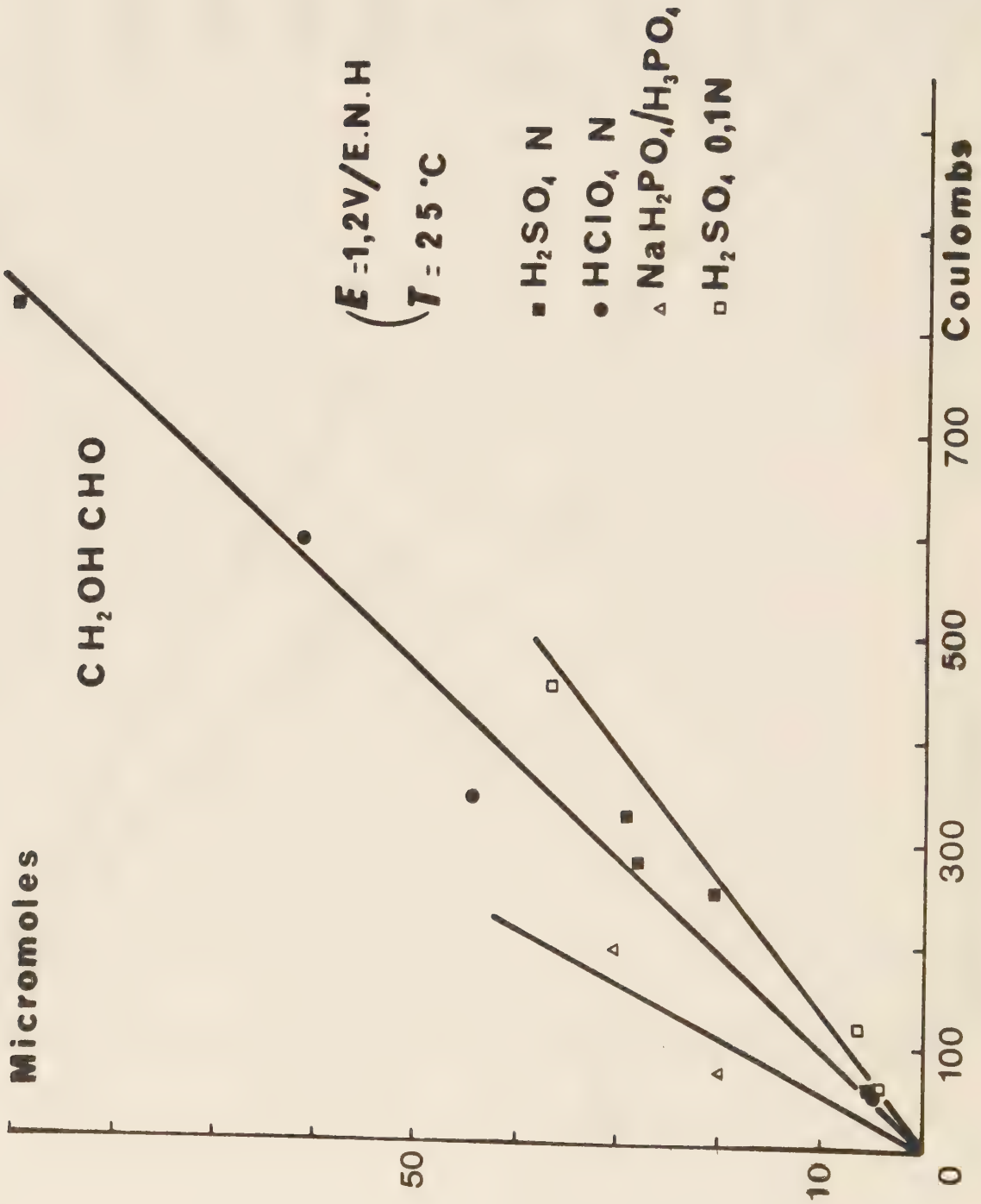


FIGURE 43. Quantités de glycolaldehyde formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses de C_2H_4 tamponnées en pH acide à 1,2 V/ENH, à des anodes d'or.

Rdt %	60 Coulombs				250 Coulombs			
	H_2SO_4 N	$HClO_4$ N	pH 2,1	H_2SO_4 0,1 N	H_2SO_4 N	$HClO_4$ N	pH = 2,1	H_2SO_4 0,1 N
CH_3CHO	24	24	29	22	10	21	25	8
CH_3COOH	35	60	0	35	30	55	22	30
CHOCHO	8	4	1	2	16	12	6	6
CH_2OHCHO.....	4	4	15	3	4	4	8	3
HCHO	3	5	3	3	4	4	4	2
Total	74	97	48	65	64	96	65	49

Tableau 9 : Rendements faradiques relatifs à divers produits en fonction de l'électrolyte à 25°C, pour différentes quantités d'électricité débitées à 1,2 V/ENH

($P_{C_2H_4}$ = 1 atm)

permet d'assurer pratiquement à 100 % une oxydation ménagée de l'éthylène , ceci surtout en acide acétique et en acétaldéhyde. Les autres milieux étudiés conduisent partiellement à une oxydation totale en gaz carbonique. D'autre part on constate que, dans une certaine mesure, le tampon phosphate a un effet favorable sur la formation de glycolaldéhyde et d'acétaldéhyde c'est-à-dire, de produits de degré d'oxydation global pas très élevé, les rendements en glyoxal et acide acétique étant plus faibles.

4.2.2.4 - Résumé des résultats relatifs aux électrolyses à 1200 mV/ENH.

Nous avons vu, au cours de cette étude de l'électrooxydation de l'éthylène au potentiel de 1200 mV/ENH, que, quels que soient la température ou l'électrolyte, le rendement en produits d'oxydation ménagée est nettement supérieur à celui que nous avons relevé lors de l'étude à 950 mV/ENH. Par exemple en milieu H_2SO_4 N à 25°C, ce rendement est de l'ordre de 50 % pour 850 coulombs débités à 1200 mV/ENH alors qu'il n'est déjà plus que de 10 % pour 500 coulombs débités à 950 mV/ENH. Ce potentiel de 1200 mV/ENH favorise donc une oxydation ménagée de l'éthylène.

D'autre part on doit noter que, dans la zone de quantités d'électricité débitées explorée, les quantités de produits d'oxydation formés sont quasiment proportionnelles à la quantité d'électricité débitée, au contraire de ce qui avait été observé à 950 mV/ENH. Ceci montre que l'effet de ce taux d'avancement de l'électrolyse est ici moins marqué que lors de l'étude à 950 mV/ENH. Les produits d'oxydation ménagée sont, à 1200 mV/ENH, en quantité importante et leur concentration augmente sans qu'apparaisse l'effet d'inhibition observé dans l'étude précédente.

Un autre aspect caractéristique des électrolyses à 1200 mV/ENH correspond à l'importance des rendements en acide acétique et en glyoxal, produits dont la formation à partir d'éthylène demande respectivement 4 et 6 électrons-gramme par mole. La quantité d'électricité mise en oeuvre pour ces deux composés est toujours de l'ordre de 35 à 55 % de la quantité totale d'électricité débitée.

L'effet de la température est différent selon les produits d'oxydation considérés : une élévation de température provoque une augmentation de la quantité d'acétaldéhyde et d'acide acétique, mais une diminution de celle de glycolaldéhyde, glyoxal, formaldéhyde et aussi gaz carbonique. En d'autres termes, l'oxydation ménagée est notablement favorisée par une élévation de température et par conséquent les oxydations plus complètes sont

défavorisées.

L'étude de l'influence de l'électrolyte nous a montré que les produits d'oxydation étaient les mêmes dans tous les cas mais que l'électrolyte peut jouer un rôle assez important dans la distribution de ces composés : $HClO_4$ N semble le plus propice à une oxydation ménagée, le tampon phosphate semble favoriser la formation de produits peu oxydés.

4.3 - Conclusions. Discussion et interprétation des résultats.

4.3.1 - Comparaison entre les résultats fournis par l'étude voltampérométrique et les résultats des électrolyses à potentiel contrôlé.

Dans un premier temps l'examen de l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre d'une part au § 4.1, d'autre part § 4.2 fait apparaître que les conclusions que nous avions tirées de l'étude des courbes intensité-potentiel quant à l'intervention de deux mécanismes d'oxydation selon le potentiel appliqué se répercutent remarquablement au niveau des résultats fournis par les électrolyses. En effet, nous avons vu que, bien que la nature des produits obtenus soit la même à 950 mV/ENH et à 1200 mV/ENH, leur distribution est très différente. Le potentiel appliqué à l'électrode d'or constitue donc un paramètre essentiel en ce qui concerne la définition des produits d'oxydation ménagée de l'éthylène.

Des corrélations similaires entre les deux types d'études peuvent être également relevées pour ce qui concerne l'influence d'autres paramètres, en particulier la température. Nous avons vu, dans l'étude de l'oxydation de l'éthylène à des microélectrodes d'or, que le premier processus d'oxydation était très sensible à l'influence de la température. La transposition de cette constatation pour les électrolyses effectuées à 950 mV/ENH est exprimée par la figure 44 qui décrit l'influence de la température sur le nombre moyen d'électrons mis en jeu par molécule d'éthylène dans l'oxydation de ce composé. Il apparaît nettement que, aux températures élevées, le processus engage en moyenne un nombre d'électrons voisin de deux : le produit majoritaire dosé est l'acétaldéhyde. Or nous avions vu dans le § 4.1 et sur la figure 19 que, si on élève la température, le premier processus tend vers un processus simple.

Par contre, le second mécanisme est peu influencé par la température pour ce qui concerne la forme des relations intensité-potentiel. Les résultats des électrolyses attestent bien cette observation puisque la distribution des divers composés formés dépend également peu de la température

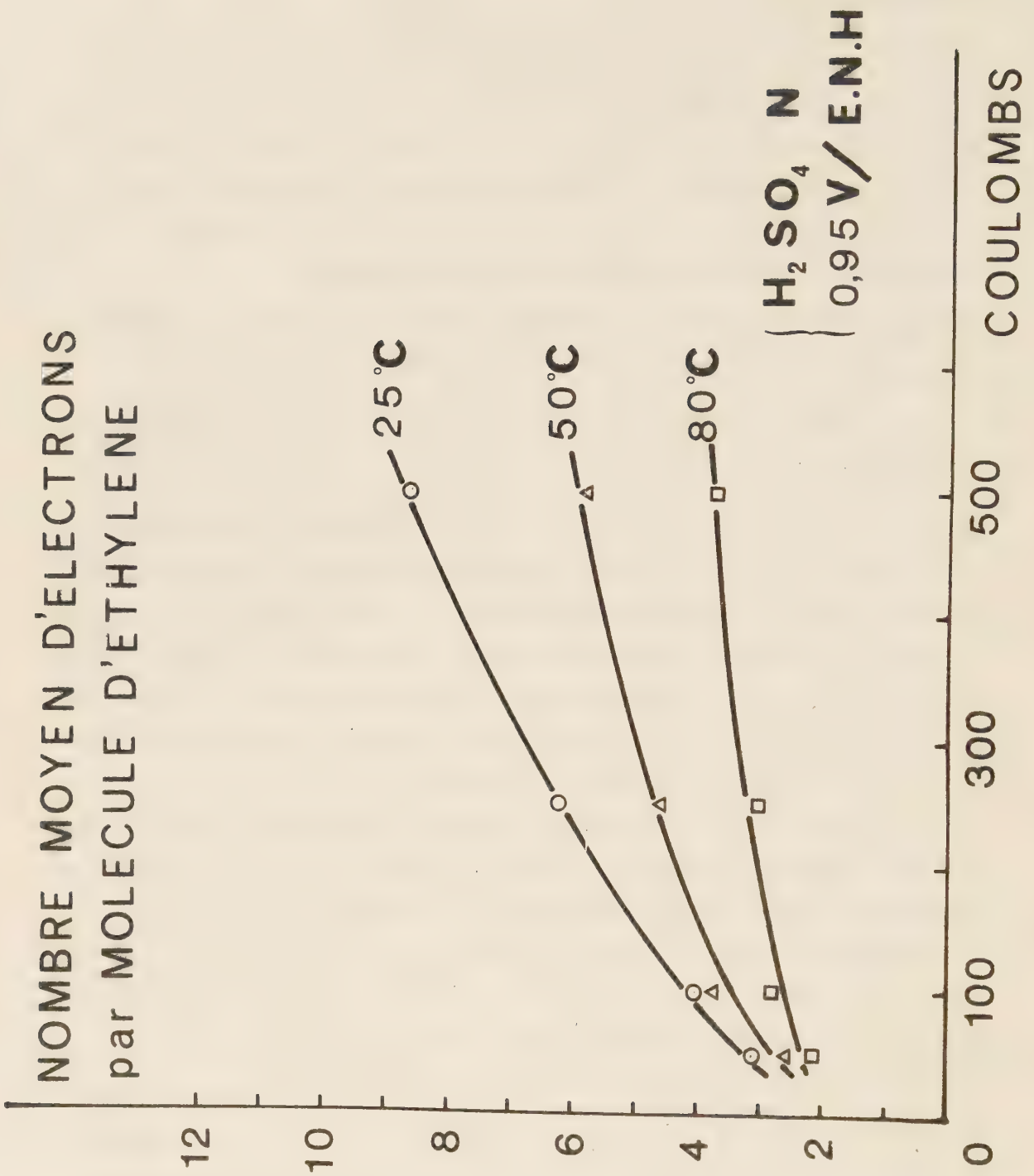


FIGURE 44. Nombre moyen d'électrons mis en jeu par molécule d'éthylène lors de l'électrooxydation de cet hydrocarbure en solution aqueuse sulfurique à des anodes d'or à 0,95 V/ENH.

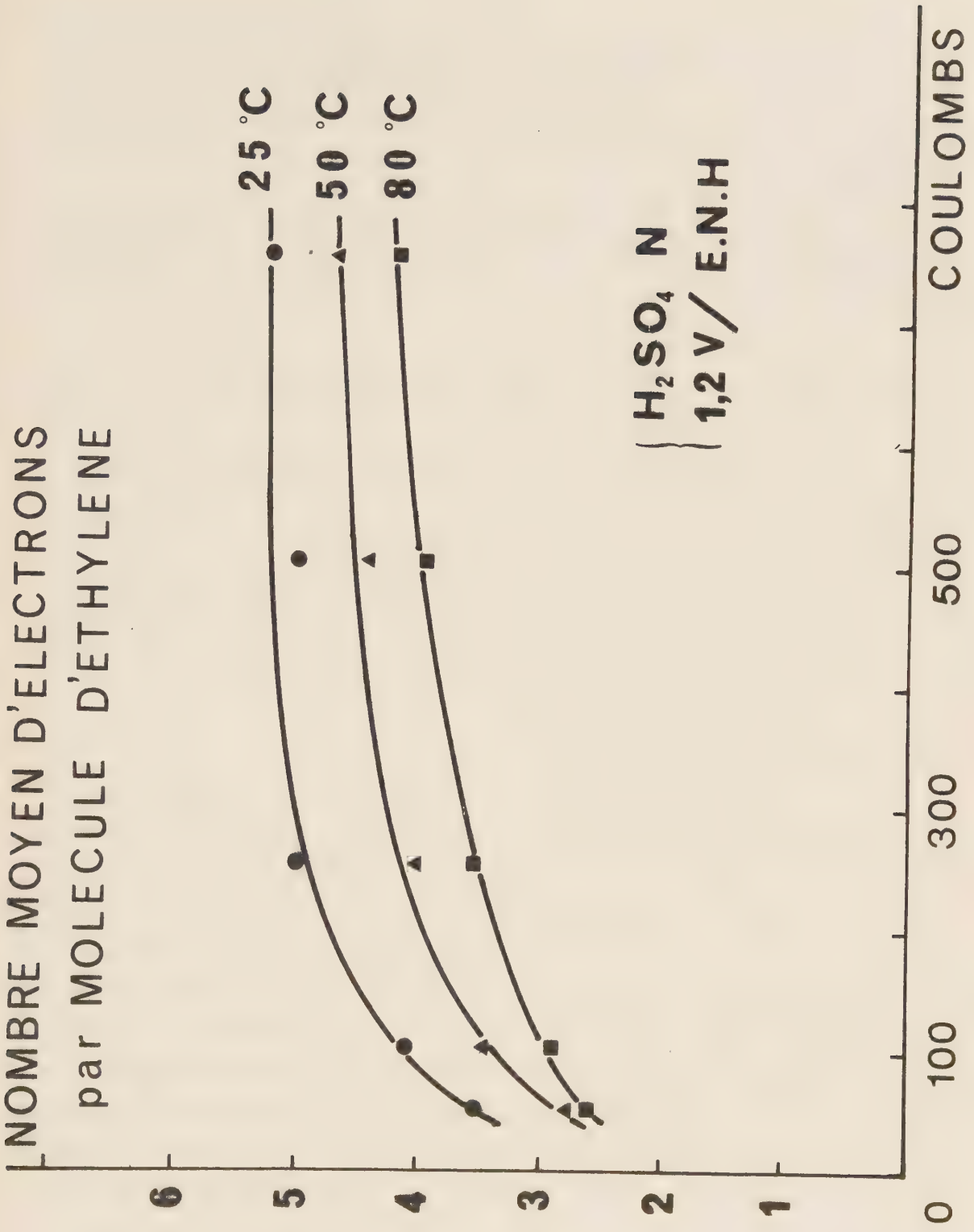


FIGURE 45. Nombre moyen d'électrons mis en jeu par molécule d'éthylène lors de l'électrooxydation de cet hydrocarbure en solution aqueuse sulfurique à des anodes d'or à 1,2 V/ENH.

au potentiel de 1200 mV/ENH. Ce fait est globalement illustré par la figure 45 qui présente les variations du nombre moyen d'électrons mis en jeu par molécule d'éthylène dans l'oxydation de ce composé à 1200 mV/ENH à différentes températures.

Enfin, l'étude de l'influence de la nature de l'électrolyte acide fournit encore des observations compatibles à partir de ces deux méthodes de travail.

4.3.2 - Mécanismes de l'oxydation ménagée de l'éthylène en solution aqueuse acide à des électrodes d'or.

Nous sommes donc maintenant conduits à tenter d'élaborer des schémas réactionnels plausibles des processus d'oxydation électrochimique de solutions aqueuses d'éthylène à des électrodes d'or.

Retenons à ce propos que notre travail confirme entièrement l'idée fréquemment émise par ailleurs (10, 71, 73, 75) que l'or joue un rôle électrocatalytique essentiel dans les processus d'oxydation organique.

4.3.2.1 - Oxydation à 950 mV/ENH.

D'une façon générale, à un potentiel égal à 950 mV/ENH, l'énergie apportée sous forme électrochimique à l'éthylène en solution aqueuse est tout à fait suffisante pour assurer, d'après les données thermodynamiques disponibles, l'oxydation de cet hydrocarbure en l'un quelconque des composés décrits dans le chapitre deux § 2.1.2.2. Dans les solutions d'électrolyse nous avons effectivement décelé un certain nombre de ces produits : l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le glyoxal, le glycolaldéhyde, le gaz carbonique. La complexité des mélanges obtenus établit que la réaction d'oxydation de l'éthylène à 950 mV/ENH sur électrode d'or fait intervenir plusieurs chemins réactionnels différents. Nous tenterons cependant de donner ci-après, avec justifications, une interprétation mécanistique des faits expérimentaux relevés, surtout pour ce qui concerne les premières étapes de cet ensemble de processus.

L'analyse de la forme des courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'éthylène en solution aqueuse acide nous a montré que cet hydrocarbure s'oxydait dans la zone de potentiel 800-1000 mV/ENH selon un type de mécanisme dont l'étape déterminante était indépendante du pH et probablement monoélectronique. D'autre part nous avons montré que cette oxydation était

assujettie à des phénomènes d'adsorption et était caractérisée par une énergie d'activation notable.

Par ailleurs, pour les électrolyses effectuées à 950 mV/ENH nous avons constaté que le rendement global en produits d'oxydation ménagée par rapport à la quantité totale de produits formés, CO_2 compris, diminuait avec le taux d'avancement de l'électrolyse, mais augmentait avec l'élévation de la température. A toute température le produit d'oxydation ménagée majoritaire a été l'acétaldéhyde : $\frac{M_{CH_3CHO}}{M_{CH_3COOH}} \geqslant 2$; en particulier le rendement en ce composé est toujours voisin de 100 % en début d'électrolyse puis diminue assez rapidement. Nous avons, pour expliquer ce phénomène, déjà envisagé un blocage de l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde à partir d'une certaine concentration de ce produit en solution.

Dans un premier stade il semble raisonnable, d'après les éléments ci-dessus, de retenir en définitive le schéma de réactions suivant proposé, parmi d'autres, par différents auteurs (Cf. § 2.2.3.3) :

$$C_2H_4\ _{soln} \rightleftharpoons C_2H_4\ _{ads}$$

$$C_2H_4\ _{ads} \rightleftharpoons C_2H_4^+\ _{ads} + e$$

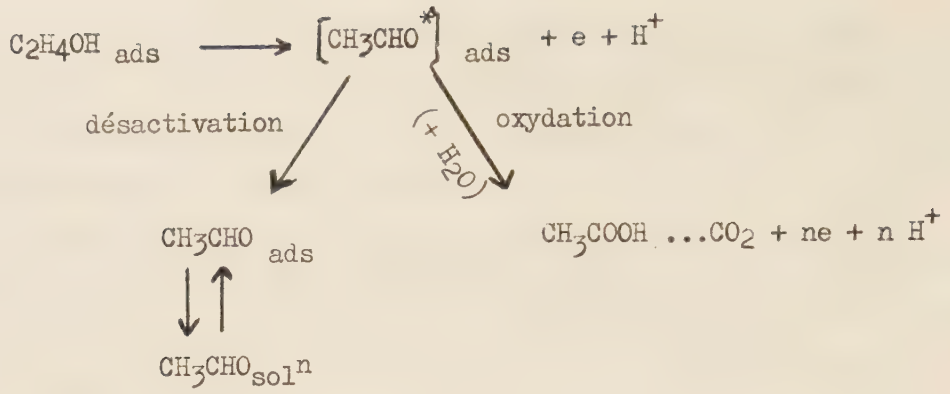
$$C_2H_4^+\ _{ads} \longrightarrow C_2H_4OH\ _{ads} + H^+$$

Mais pour la suite, au lieu d'envisager le passage direct de $C_2H_4OH\ _{ads}$ en CH_3CHO selon la réaction :

$$C_2H_4OH\ _{ads} \longrightarrow CH_3CHO + e + H^+$$

nous proposons, à titre de première hypothèse, de considérer que l'oxydation de $C_2H_4OH\ _{ads}$ conduit à une forme excitée énergétiquement de l'acétaldéhyde que nous formulerons $[\overline{CH_3CHO^*}]_{ads}$. Ensuite, à partir de cette espèce intermédiaire on aurait, soit une désactivation et une désorption conduisant à CH_3CHO en solution, soit une oxydation plus poussée. L'intervention, au moins pour une partie du produit formé à ce degré d'oxydation, d'une forme différente de CH_3CHO_{ads}, mais de même degré d'oxydation, nous semble nécessaire pour interpréter le fait que bien que l'acétaldéhyde introduit dans nos solutions ne s'oxyde pas, celui formé par voie électrochimique donne lieu quant à lui à oxydations ultérieures.

Les transformations de l'espèce intermédiaire $C_2H_4OH\ _{ads}$ s'effectueraient donc, dans cette hypothèse, selon :



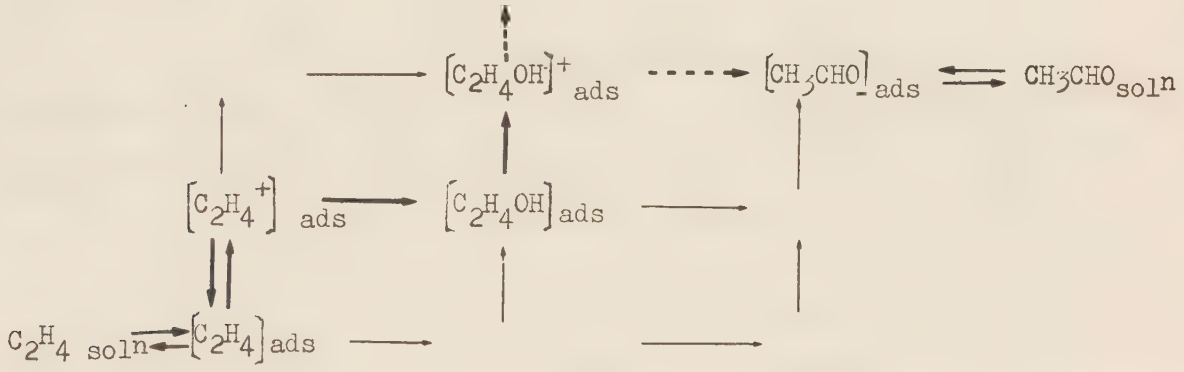
Toujours dans le cadre de cette hypothèse, il est aisé de justifier l'évolution des produits de réaction en fonction du taux d'avancement de l'électrolyse. En effet, lorsque la concentration de l'acétaldéhyde en solution est faible, en début d'électrolyse, le processus de désactivation-désorption est rapide et on constate alors un rendement d'oxydation en acétaldéhyde voisin de 100 %. Par contre lorsque la concentration de CH_3CHO en solution augmente, la désorption devient plus lente et l'espèce intermédiaire $[CH_3CHO^*]_{ads}$, alors plus stable, peut être oxydée plutôt que désactivée et désorbée. On observe alors une diminution du rendement de l'éthylène en acétaldéhyde.

Ce blocage de la formation d'acétaldéhyde a été mis en évidence dans ce travail grâce à l'introduction avant électrolyse d'un excès d'acétaldéhyde dans la solution. Un autre argument en faveur de cette hypothèse est donné par les résultats publiés par d'autres chercheurs. Ces auteurs ont oxydé sur or, à 80°C, des solutions aqueuses sulfuriques d'éthylène en maintenant constamment un apport d'éthylène par barbottage dans la solution(10). Ils ont signalé, dans ces conditions, que l'oxydation conduisait uniquement à de l'acétaldéhyde. Si l'on considère que le barbottage en question a dû assurer une élimination en continu par entraînement de l'acétaldéhyde formé, il est aisé d'admettre que le seuil de concentration d'acétaldéhyde provoquant le blocage n'a jamais été atteint dans ces conditions.

Nous noterons enfin que les phénomènes qu'interprète ce mécanisme sont observables à toute température. Cependant, puisque nous avons remarqué que ce paramètre avait une influence positive notable sur la formation de l'acétaldéhyde, il faut admettre que l'élévation de la température accélère la cinétique de désactivation-désorption de l'espèce intermédiaire $[CH_3CHO^*]_{ads}$, ce qui est cohérent avec ce qu'on sait en général du rôle de la température sur les processus d'adsorption-désorption.

En conclusion, l'essentiel de cette hypothèse réside dans la prise en considération d'une espèce intermédiaire de même degré d'oxydation que l'acétaldéhyde, mais oxydable à 950 mV/ENH alors que ce dernier composé ne l'est pas. Ce type d'hypothèse peut être généralisé au cas des étapes d'élévation du degré d'oxydation qui interviennent ultérieurement pour aboutir en définitive à CO_2. On comprendrait ainsi pourquoi, ainsi que l'expérience le montre, le rendement global en produits d'oxydation ménagée diminue au fur et à mesure de l'avancement de l'électrolyse.

Toutefois, une fois cette conclusion énoncée, un autre mécanisme obéissant au même principe peut être envisagé. En effet, il paraît aussi raisonnable d'admettre que l'espèce intermédiaire pourrait être par exemple une forme déprotonée de l'acétaldéhyde adsorbé. L'intervention d'une telle espèce peut être introduite par un schéma réactionnel carré du type suivant :



Ce schéma, comme tous les schémas carrés proposés récemment pour la présentation de mécanismes électrochimiques (114), repose sur l'hypothèse que toute oxydation ou réduction électrochimique peut être décomposée en différentes sommes de réactions élémentaires d'échange d'électrons et de protons. Au cours d'une oxydation réelle par exemple, les seules étapes cinétiquement possibles seraient des étapes de départ d'un électron ou d'un proton. Dans le schéma donné les flèches verticales représentent le départ d'un électron, les flèches horizontales le départ d'un proton ou, ce qui revient stoechiométriquement au même en milieu aqueux, l'apport d'un ion hydroxyl.

Pour ce qui concerne la formation d'acétaldéhyde en solution, c'est-à-dire le franchissement du degré d'oxydation correspondant à ce composé, le schéma donné fait intervenir l'espèce déprotonée $[C_2H_4OH]^+_{ads}$ également riche en énergie par rapport à l'acétaldéhyde plutôt que l'espèce

acétaldéhyde adsorbé excité $[CH_3CHO^*]_{ads}$ prise en considération dans l'hypothèse précédente. Pour cette deuxième hypothèse mécanistique, l'espèce intermédiaire pourrait également conduire à des degrés d'oxydation supérieurs, étant bien entendu qu'ici encore ces mécanismes d'oxydation ultérieure éviteraient les noeuds des schémas carrés ultérieurs correspondant à la formation par exemple de l'acide acétique ou du glycolaldéhyde puisqu'on sait que ces composés ne sont pas directement oxydables sur or à 950 mV/ENH; alors que les stades d'oxydation correspondants sont dépassés dans nos expériences.

En conclusion générale donc, nous avons dans ce paragraphe, proposé deux interprétations mécanistiques possibles de l'oxydation de solutions aqueuses acides d'éthylène à des électrodes d'or portées à un potentiel égal à 950 mV/ENH, ces deux interprétations étant en fait très voisines sur un point essentiel. Malheureusement il ne nous a pas été possible de prouver expérimentalement l'intervention de l'une quelconque des espèces intermédiaires introduites dans les schémas mécanistiques. Il n'est par contre pas déraisonnable de penser que certaines méthodes d'investigations récentes, telle la méthode disque-anneau, permettraient d'identifier et de caractériser ces espèces.

4.3.2.2. - Oxydation à 1200 mV/ENH

L'étude des courbes intensité-potentiel a permis de montrer que le potentiel correspondant au deuxième mécanisme d'oxydation de l'éthylène était compris entre 1100 et 1300 mV/ENH. Dans cette zone de potentiel le processus d'oxydation est caractérisé par une pente de Tafel indépendante de la température.

Par ailleurs, pour les électrolyses effectuées à 1200 mV/ENH nous avons constaté que les produits formés étaient les mêmes qu'à 950 mV/ENH mais que leur distribution était très différente. En effet il a été montré, comme le représentent les figures 44 et 45, que le nombre moyen d'électrons mis en jeu par molécule d'éthylène oxydée est, pour des températures modérées, nettement inférieur lorsque le potentiel appliqué est égal à 1200 mV/ENH à ce qu'il est à 950 mV/ENH. Cette constatation est surprenante, car elle signifie que la formation des produits d'oxydation ménagée est favorisée au potentiel le plus élevé. Nous signalerons que le fait que les courbes caractérisant la variation de ce nombre moyen d'électrons par molécule d'éthylène à 80°C pour les deux potentiels soient très voisines n'est qu'une

coïncidence. En effet ce nombre moyen d'électrons par molécule d'éthylène oxydée représente dans le détail des distributions très différentes quant aux différents produits d'oxydation lorsqu'on se place à l'un ou à l'autre potentiel.

Un autre résultat essentiel est le suivant : quel que soit le produit dosé, la quantité trouvée est proportionnelle au taux d'avancement de l'électrolyse. En d'autres termes, à 1200 mV/ENH le phénomène de blocage des processus d'oxydation de l'éthylène en CH_3CHO mis en évidence dans les électrolyses à 950 mV/ENH, n'existe pas à ce potentiel.

Une interprétation mécanistique peut être élaborée à partir de ces résultats. Comme pour les processus qui interviennent à 950 mV/ENH, le mécanisme admettrait les réactions initiales suivantes :

$$C_2H_4\ _{sol^n} \rightleftharpoons C_2H_4\ _{ads}$$

$$C_2H_4\ _{ads} \rightleftharpoons C_2H_4^+\ _{ads} + e$$

$$C_2H_4^+\ _{ads} + H_2O \longrightarrow C_2H_4OH\ _{ads} + H^+$$

Les courbes 44 et 45 laissent d'ailleurs penser que cette hypothèse est raisonnable car celles qui correspondent à 950 mV/ENH comme celles obtenues à 1200 mV/ENH semblent converger, pour un faible taux d'avancement d'électrolyse, quel que soit le potentiel appliqué. A la limite, cet ensemble de courbes indiquerait que le nombre moyen d'électrons par molécule d'éthylène est égal à deux pour un temps d'électrolyse suffisamment petit.

On est ensuite amené à faire l'hypothèse que l'adsorption, observée à 950 mV/ENH, de l'acétaldéhyde ou de l'espèce intermédiaire qui y mène est en fait une électroadsorption, c'est-à-dire qu'entre autres elle dépend du potentiel appliqué à l'électrode d'or. Ainsi, à 1200 mV/ENH, tout en admettant l'existence des mêmes espèces intermédiaires que celles définies dans le § 3.2.1, on peut concevoir que l'acétaldéhyde est nettement moins adsorbé qu'à 950 mV/ENH. L'adsorption diminuerait ainsi par élévation du potentiel dans cette zone, fait observé pour de nombreux autres composés (66, 67, 68, 72, 78, 83, 115, 116). Le passage en solution de l'acétaldéhyde permet alors la libération de sites actifs qui sont de nouveau occupés par des molécules d'éthylène et ceci quel que soit le taux d'avancement de l'électrolyse. D'autre part ce potentiel élevé permet un apport d'énergie important qui doit faciliter le déroulement des oxydations ultérieures de l'espèce intermédiaire. On est ainsi conduit, en résumé, à envisager à 1200 mV/ENH une compétition pour une espèce intermédiaire activée

donnée, entre la réaction chimique qui donne naissance au produit de ce degré d'oxydation en solution et la réaction électrochimique d'oxydation qui conduit aux produits de degrés d'oxydation supérieurs.

4.4 - Conclusion générale.

En résumé l'ensemble des interprétations mécanistiques proposé ici est basé sur un premier groupe d'hypothèses recoupées par plusieurs données expérimentales et qui ont pour certaines d'entre elles déjà été avancées par ailleurs :

- intervention d'une adsorption de l'éthylène à l'électrode d'or,

- caractère monoélectronique de l'étape d'oxydation primaire,

auquel il faut adjoindre un second groupe d'hypothèses qui semblent se dégager naturellement de l'ensemble de nos travaux. Nous rappellerons qu'il s'agit ici de :

- l'intervention d'un processus d'électroadsorption de l'acétaldéhyde qui serait nettement moins adsorbé à 1200 mV/ENH qu'à 950 mV/ENH,

- la formation à l'électrode, à partir de l'éthylène, d'un produit de degré d'oxydation égal à deux, qui serait non pas l'acétaldéhyde lui-même mais une espèce intermédiaire riche en énergie que l'on peut par exemple assimiler à une forme excitée ou déprotonée de l'acétaldéhyde.

Cet ensemble d'hypothèses, qui correspond à des types de processus qui ont été pour d'autres processus électrochimiques largement envisagés en électrochimie organique, permettrait de justifier dans sa généralité les données expérimentales relativement complexes que nous avons réunies. Il va de soi toutefois que certaines de ces hypothèses devraient être contrôlées grâce à des études expérimentales indépendantes, c'est-à-dire portant sur d'autres matériaux d'électrodes ou d'autres types d'expérimentations que celles que nous avons mises en oeuvre. C'est ainsi par exemple qu'une étude directe de l'électroadsorption de l'acétaldéhyde pourrait être envisagée. De même il serait intéressant de mettre en évidence directement les espèces intermédiaires de degré d'oxydation égal à deux dont nous avons postulé l'existence par exemple par la méthode électrochimique disque-anneau.

CHAPITRE CINQ

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACETYLENE A DES ANODES D'OR

Nous avons étudié, dans le chapitre précédent, le comportement électrochimique de l'éthylène à des électrodes d'or. Les analyses des produits obtenus par électrooxydation de cet hydrocarbure n'ont pas mis en évidence la présence d'acétylène, ce qui écarte donc toute possibilité d'intervention effective d'une oxydation de l'éthylène en acétylène selon la réaction électrochimique :

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 2\ H^+ + 2\ e$$

qui est pourtant caractérisée par un potentiel normal apparent $E^\circ = + 0,73\ V - 0,059\ pH$ inférieur aux potentiels d'électrode que nous avons mis en oeuvre pour oxyder l'éthylène. On remarquera toutefois que le potentiel normal apparent ci-dessus est nettement plus élevé que ceux qui caractérisent par ailleurs les transformations de l'éthylène en divers produits oxydés oxygénés.

Cependant, certains auteurs (60, 62, 64, 76, 80, 93) font intervenir la présence d'un adsorbat acétylénique dans une électroadsorption dissociative de l'éthylène.:

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_{2\ ads} + 2\ H_{ads}$$

ou $$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_{2\ ads} + 2\ H^+ + 2\ e.$$

D'autre part, l'étude thermodynamique nous a montré (Cf. § 3.1) que, compte tenu de son hydratation possible en acétaldéhyde, l'acétylène peut très aisément s'insérer dans le schéma d'oxydation de l'éthylène par étapes biélectroniques. Nous caractériserons par exemple la première étape biélectronique d'oxydation de l'acétylène et de l'acétaldéhyde en acide acétique par leurs potentiels normaux apparents selon :

$$CH_3CHO_{\ aq} + H_2O_{\ liq} = CH_3COOH_{\ aq} + 2\ H^+ + 2\ e \qquad E^\circ_{app} = - 0,118 - 0,059\ pH$$

$$C_2H_{2\ (g)} + H_2O_{\ liq} = CH_3COOH_{\ aq} + 2\ H^+ + 2\ e \qquad E^\circ_{app} = - 0,7 - 0,059\ pH$$

L'ensemble de ces faits et considérations nous a conduit à étudier l'électrooxydation de l'acétylène en solution aqueuse à des électrodes d'or. A cette fin, nous avons utilisé les mêmes méthodes de travail que dans

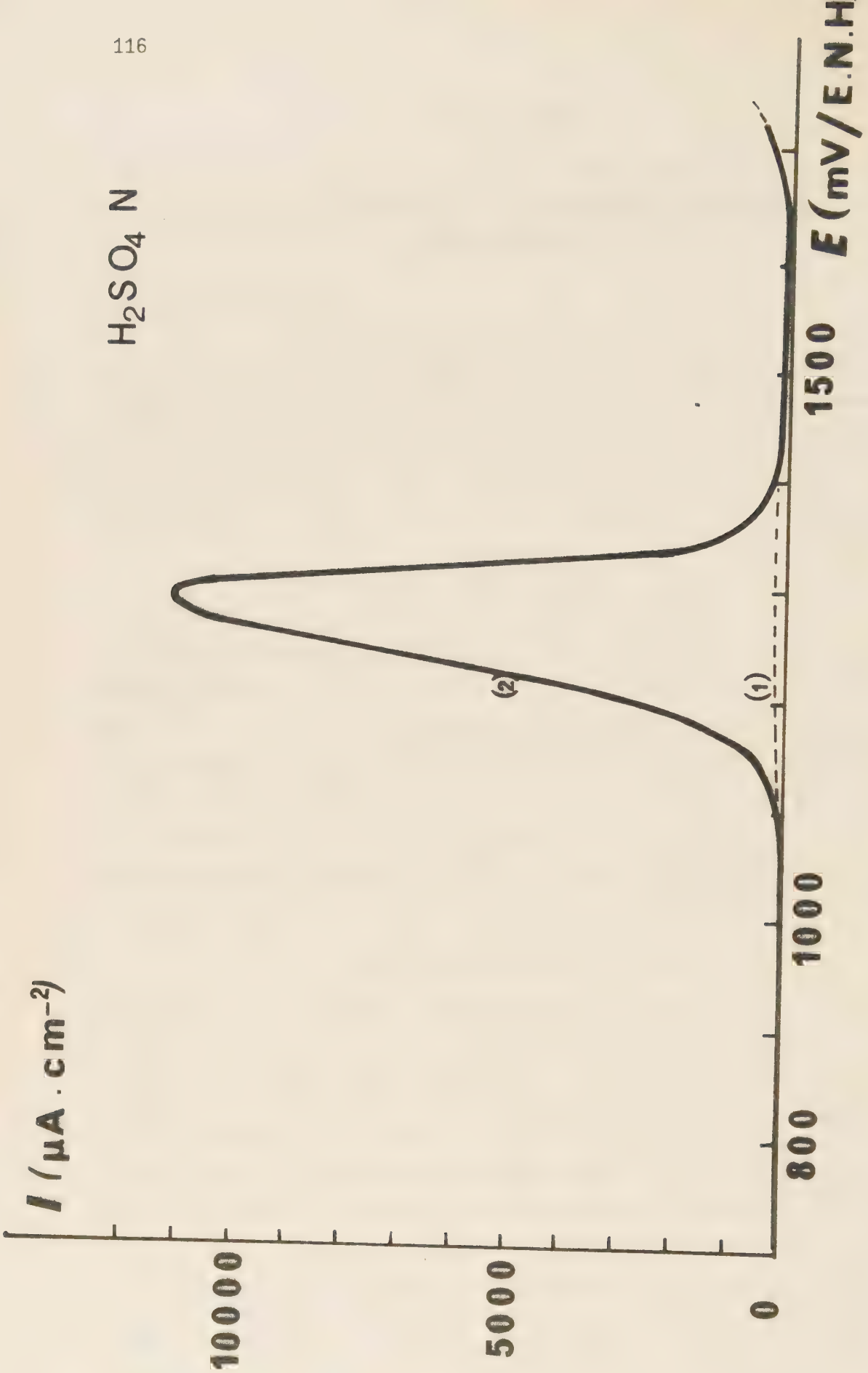


FIGURE 46. Courbe Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses d'acétylène.

(1) H_2 SO_4 N (2) H_2 SO_4 N saturé de C_2 H_2

l'étude du comportement électrochimique de l'éthylène. En particulier, nous avons, dans un premier temps, tenté d'analyser le comportement électrochimique de l'acétylène à des microélectrodes d'or par tracé des courbes intensité-potentiel en fonction de divers paramètres. Puis nous avons mis en oeuvre des électrolyses à potentiel contrôlé afin d'identifier et doser les divers produits d'oxydation formés. Nous noterons d'ores et déjà que nous avons limité cette dernière étude à des solutions aqueuses tamponnées par H_2SO_4 N afin de comparer, dans des conditions expérimentales identiques, les comportements électrochimiques de l'éthylène et de l'acétylène.

5.1 - Etude des courbes intensité-potentiel à des microélectrodes d'or de solutions aqueuses d'acétylène.

Cette étude a été menée par les mêmes techniques que celles décrites dans le cas de l'éthylène, c'est-à-dire que nous avons tracé des courbes intensité-potentiel d'oxydation à des électrodes tournantes à section de fil ou à disque de solutions aqueuses d'acétylène tamponnées en pH et surmontées d'une pression partielle connue d'acétylène; la vitesse de balayage des potentiels a été généralement de 66,6 mV/mn.

5.1.1 - Forme des courbes intensité-potentiel.

Les courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses d'acétylène, tamponnées en pH et surmontées d'une pression partielle d'acétylène comprise entre 0,05 et 1 atm. ont l'allure générale indiquée par la figure 46 qui se réfère à une solution tamponnée par H_2SO_4 N et surmontée d'une pression partielle d'acétylène égale à 1 atm. Sur cette même figure nous avons représenté la courbe relative à l'oxydation du solvant seul. On constate que l'acétylène est bien oxydé par voie électrochimique sur or alors que nous avions vu que son produit d'hydratation, l'acétaldéhyde, ne présente pas d'oxydation notable dans les mêmes conditions expérimentales.

D'autre part, comme pour l'électrooxydation de l'éthylène, la courbe est caractérisée par un maximum d'intensité de courant à un potentiel voisin de 1300 mV/ENH et, à ce même potentiel, les densités de courant ramenées à la même concentration pour les deux réactifs sont voisines. Par contre, l'oxydation de l'acétylène n'est importante que pour des potentiels assez élevés, voisins de 1100 mV/ENH.

Une représentation semi-logarithmique de cette courbe (figure 47)

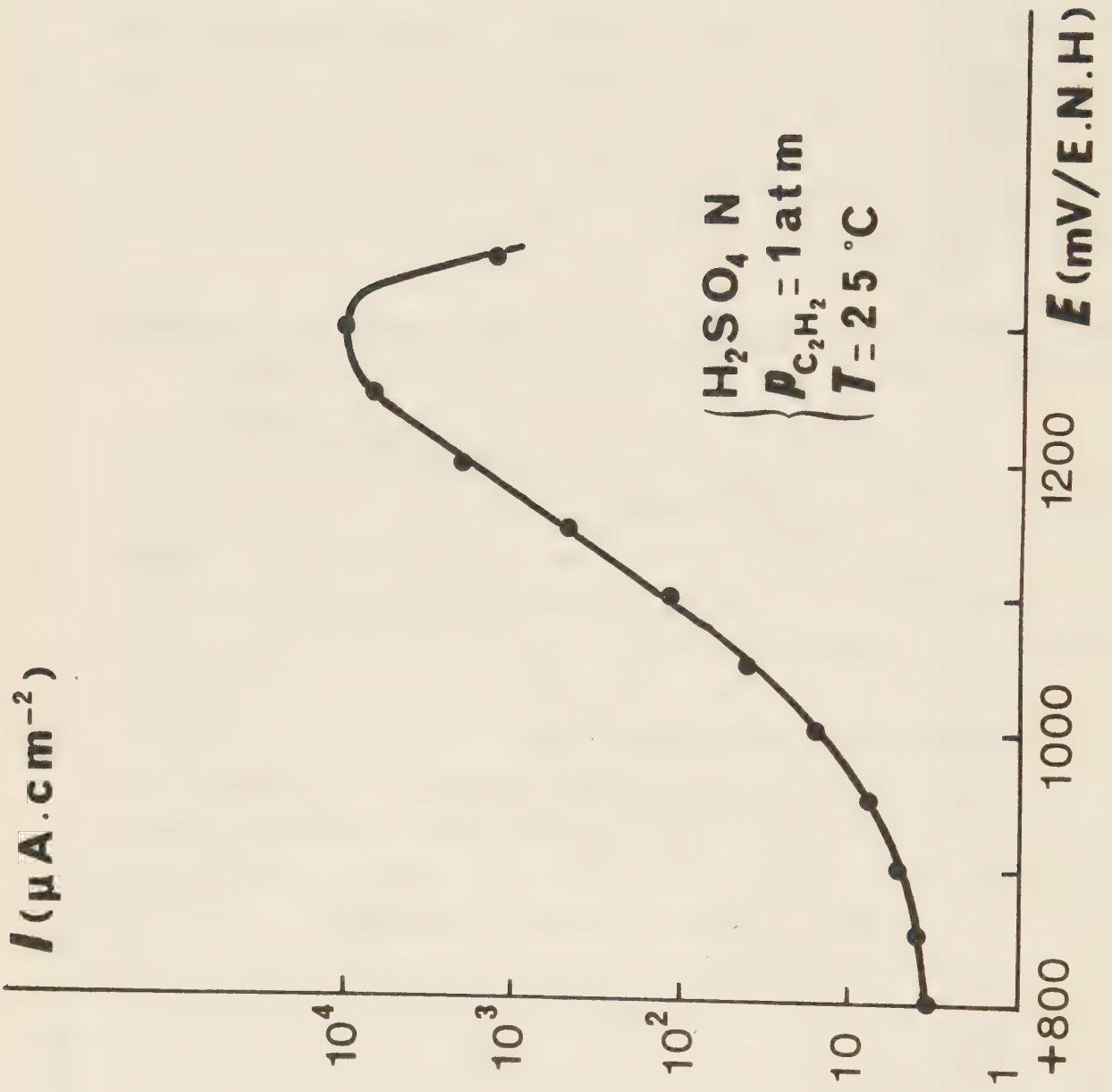


FIGURE 47. Représentation semilogarithmique de courbes Intensité-potentiel d'oxydation, à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses sulfuriques d'acétylène.

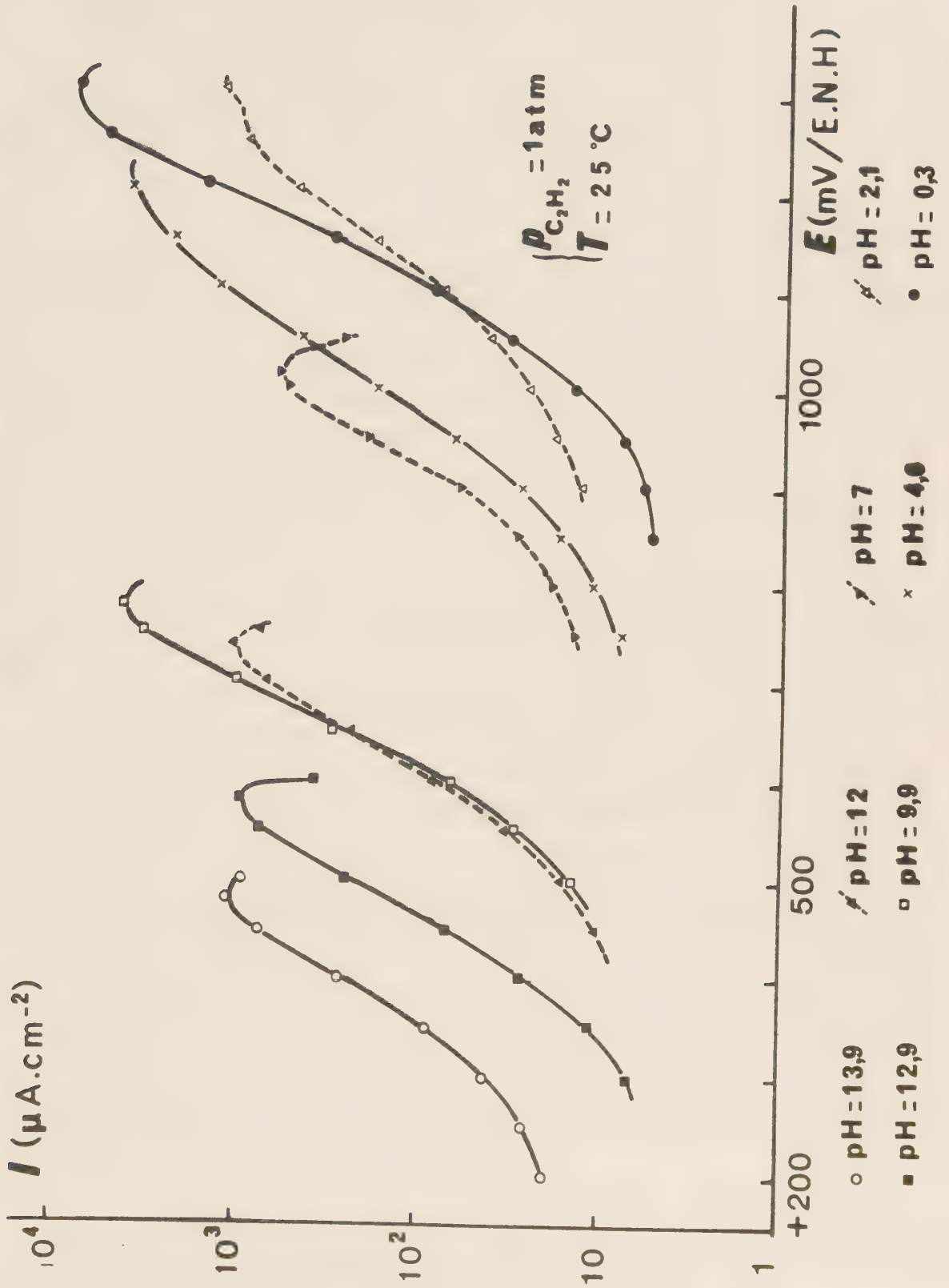


FIGURE 48. Représentation semilogarithmique de courbes Intensité-potentiel d'oxydation à des microélectrodes d'or, de solutions aqueuses tamponnées en pH d'acétylène.

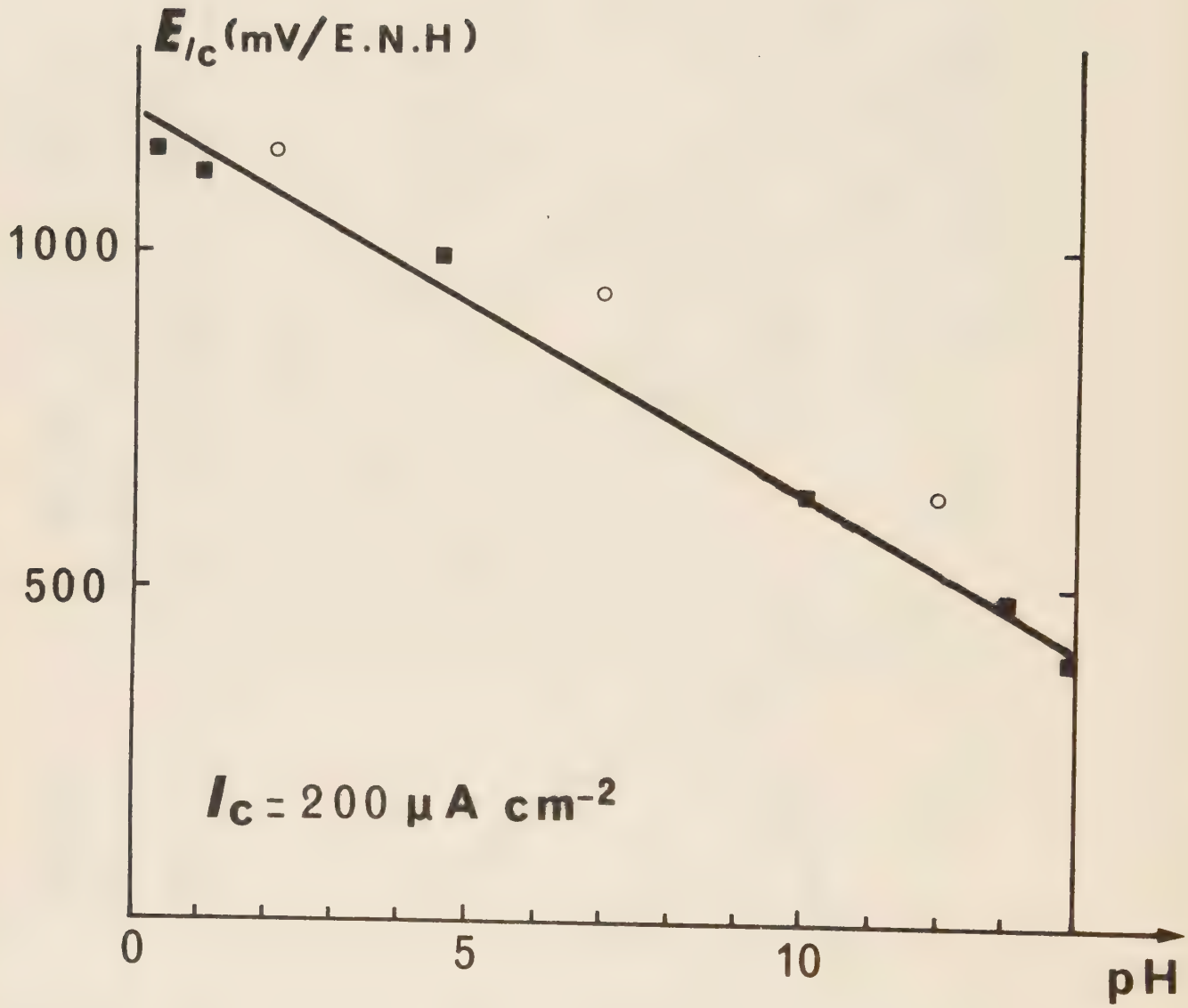


FIGURE 49. Variations du potentiel E_i = 0,2 mA/cm^2 avec le pH lors de l'électrooxydation à des microélectrodes d'or de solutions aqueuses tamponnées en pH d'acétylène.

fait apparaître une seule portion linéaire de la courbe, caractérisée par une pente $\frac{dE}{d \log i}$ voisine de 90 à 100 mV par décade de courant et délimitée par la zone de potentiel comprise entre 1050 et 1300 mV/ENH alors que dans le cas de l'éthylène nous avions mis en évidence trois zones de potentiel et en particulier un palier intermédiaire très net.

Par ailleurs, comme pour l'éthylène, nous avons étudié systématiquement l'influence des divers paramètres physiques et chimiques sur le tracé de ces courbes intensité-potentiel.

Les traitements mécaniques et électrochimiques de l'anode d'or décrits dans l'annexe expérimentale (§ 7.1) nous ont permis d'accéder à une reproductibilité satisfaisante dans le tracé des courbes.

Les influences du pH, de la concentration d'acétylène et de la température seront décrits ci-dessous.

5.1.2 - Influence du pH, à pression partielle d'acétylène égale à 1 atm.

On constate que, à tout pH, l'acétylène peut être électrooxydé avec des densités de courant importantes. La figure 48 représente, sous forme semi-logarithmique, les courbes intensité-potentiel d'électrooxydation de solutions aqueuses saturées en acétylène et tamponnées en pH relevées à des microélectrodes d'or. On remarque que cette électrooxydation dépend du pH et que les courbes obtenues se définissent l'une par rapport à l'autre sensiblement par une translation. Ce fait est illustré par la figure 49 qui représente les variations du potentiel relevé pour une densité de courant égale à 0,2 mA/cm2 - cette valeur pouvant raisonnablement caractériser les portions linéaires des courbes à tout pH - en fonction du pH de l'électrolyte. La droite obtenue a une pente voisine de -60 mV par unité de pH. Nous noterons cependant un comportement un peu particulier pour les électrolytes tamponnés par des couples phosphates, les courbes correspondantes sont légèrement décalées en potentiel.

D'autre part il apparaît que, comme pour l'éthylène, mais à tout pH cette fois, le potentiel du maximum de courant est voisin de celui de l'oxydation de l'or : $Au = Au^{+++} + 3\ e$. Les tracés des courbes intensité-potentiel en présence d'acétylène montrent, lorsqu'on fait décroître les potentiels à partir d'une valeur de prépolarisation supérieure au potentiel d'oxydation de l'or, la présence d'un pic de courant anodique caractérisé par un potentiel voisin de celui correspondant au sommet du pic

de redissolution des oxydes d'or. Ces faits nous ont conduit à reprendre pour leur interprétation les mêmes hypothèses que celles retenues dans le cas de l'éthylène quant à l'intervention de l'oxydation de l'anode.

Nous noterons enfin qu'en milieu acide il apparaît très nettement sur l'électrode, même après un seul tracé de courbes intensité-potentiel, un film brunâtre. Ce dépôt ne semble ni gêner, ni perturber les tracés suivants qui présentent sensiblement les mêmes caractéristiques en potentiel et en intensité de courant que celles relevées sur électrode d'or poli. Ce dépôt semble donc être bon conducteur de courant électrique. Nous noterons d'autre part qu'il n'est pas observable en milieu basique ou même peu acide ($pH > 2$).

5.1.3 - Influence de la concentration d'acétylène en solution, température et pH étant fixés.

L'étude de l'influence de la pression partielle de l'acétylène au-dessus de la solution, et donc de la concentration de l'acétylène dans la solution, a été menée dans les milieux de pH extrêmes à savoir : H_2SO_4 N et NaOH N.

Les résultats observés sont rapportés sur les figures 50 et 51 qui représentent les variations des densités de courant d'oxydation avec la pression d'acétylène imposée, ceci pour différents potentiels.

Nous constatons que le comportement de l'acétylène, à ce point de vue, est voisin de celui de l'éthylène : pour aucun potentiel il n'y a proportionnalité entre les valeurs du courant d'oxydation et la concentration de l'acétylène, mais on note cependant un accroissement de ce courant avec la concentration d'acétylène : $\frac{di}{dP_{C_2H_2}} > 0$ à tout potentiel.

Nous admettrons donc que la cinétique de l'électrooxydation de l'acétylène, comme celle de l'électrooxydation de l'éthylène, n'est pas régie par la diffusion mais très probablement par un phénomène d'adsorption.

5.1.4 - Influence de la température, le milieu étant tamponné en pH.

D'une façon générale, tant en milieu H_2SO_4 N qu'en milieu NaOH N, l'élévation de la température se traduit par une augmentation du courant d'oxydation, l'allure générale des courbes intensité-potentiel étant conservée (figures 52 et 53). Contrairement à ce qui a été relevé dans le cas de

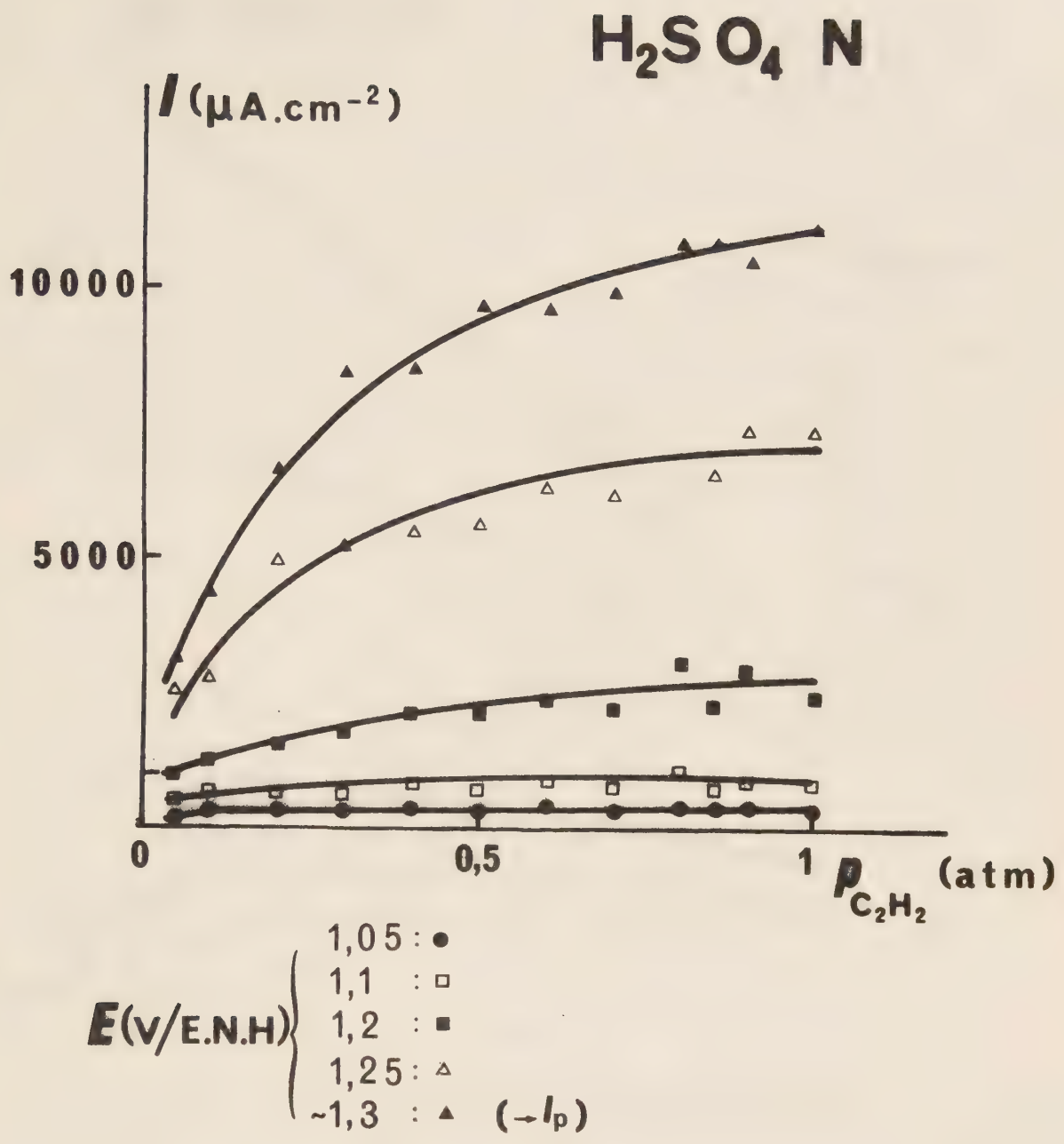


FIGURE 50. Variations de la densité du courant d'oxydation avec la pression partielle de C_2 H_2 pour différents potentiels en milieu H_2 SO_4 N.

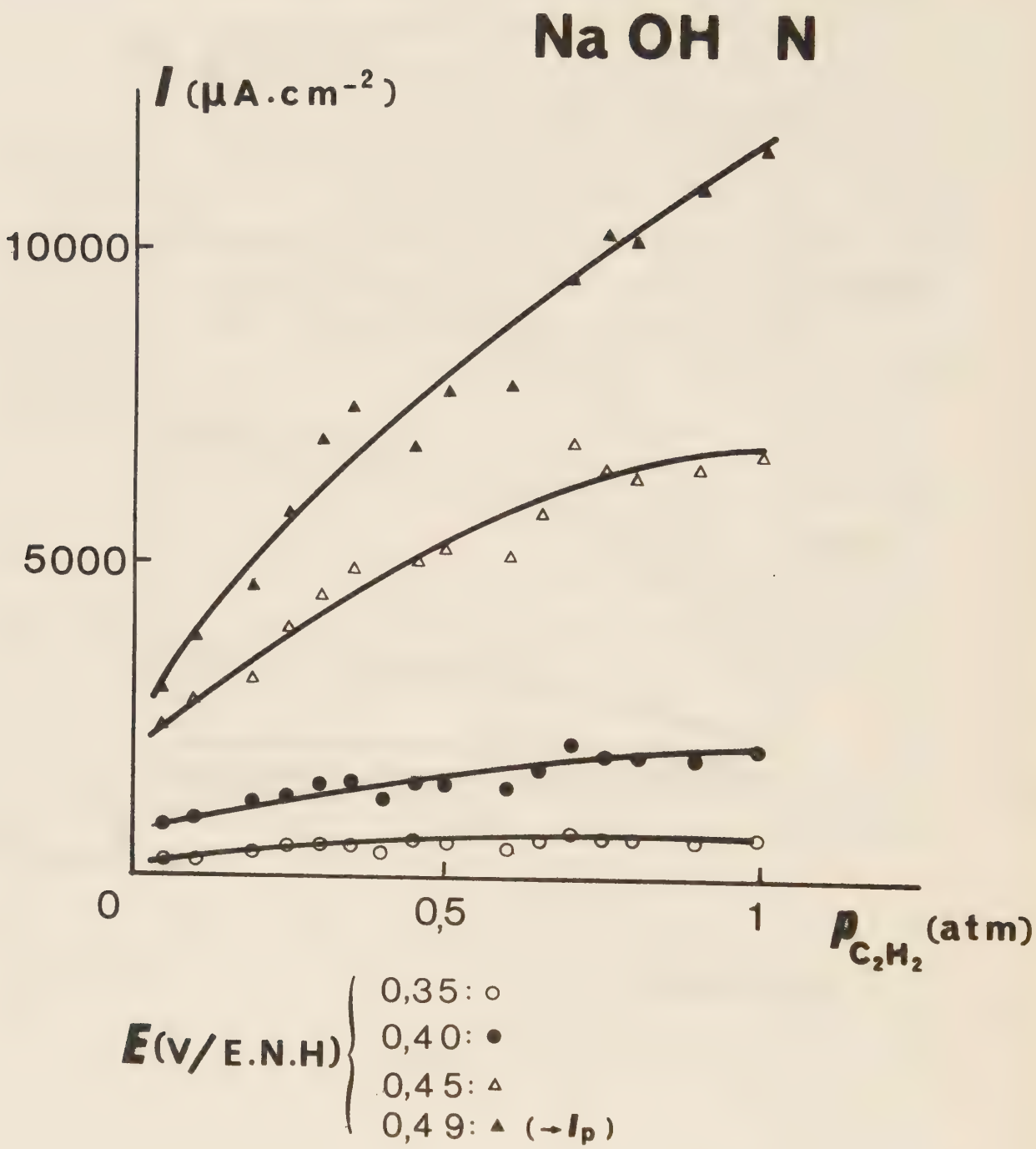


FIGURE 51. Variations de la densité du courant d'oxydation avec la pression partielle de $C_2 H_2$ pour différents potentiels en milieu NaOH N

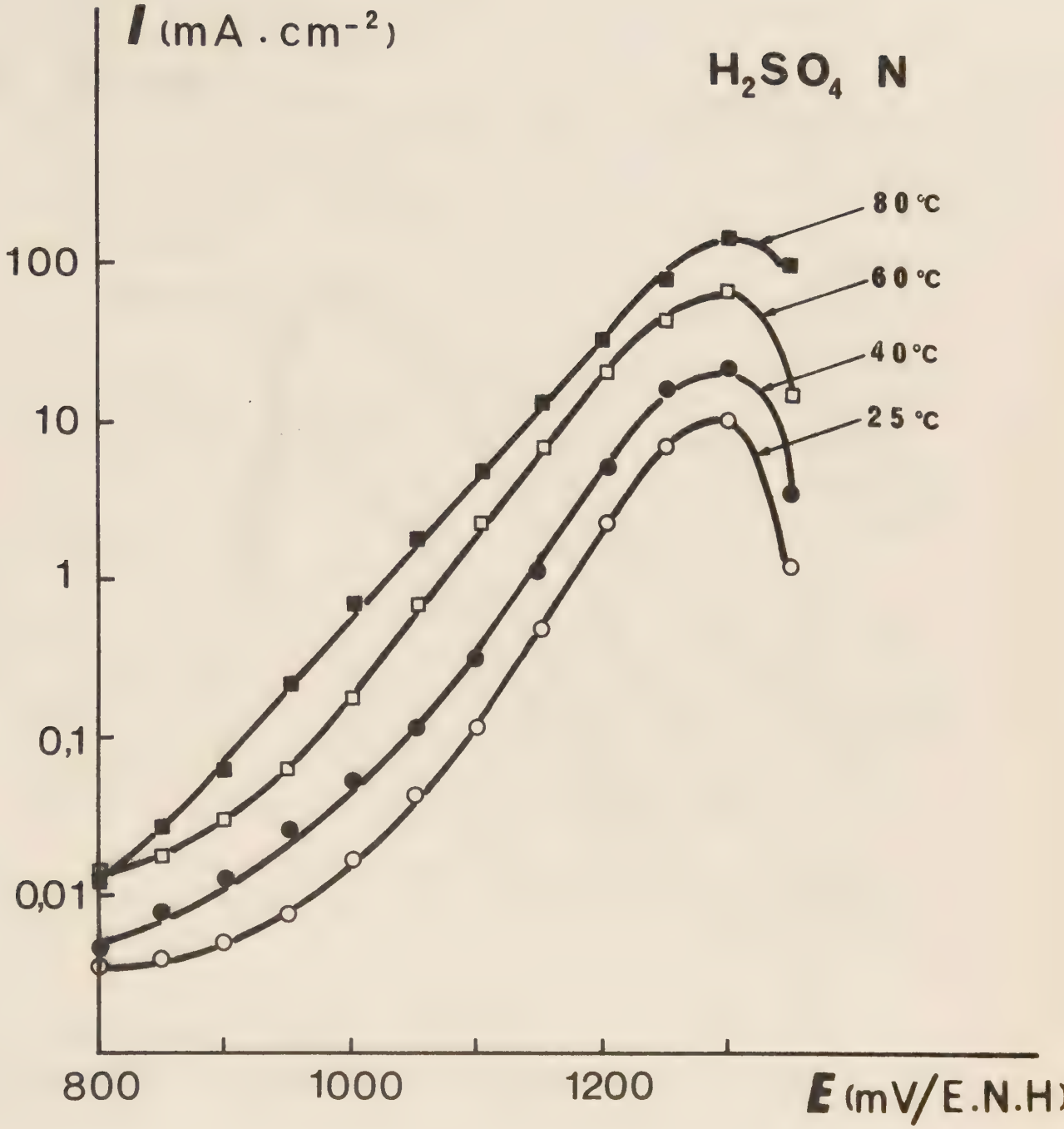


FIGURE 52. Représentation semilogarithmique des courbes Intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_2$ tamponnées par $H_2 SO_4$ N à des microélectrodes d'or à différentes températures.

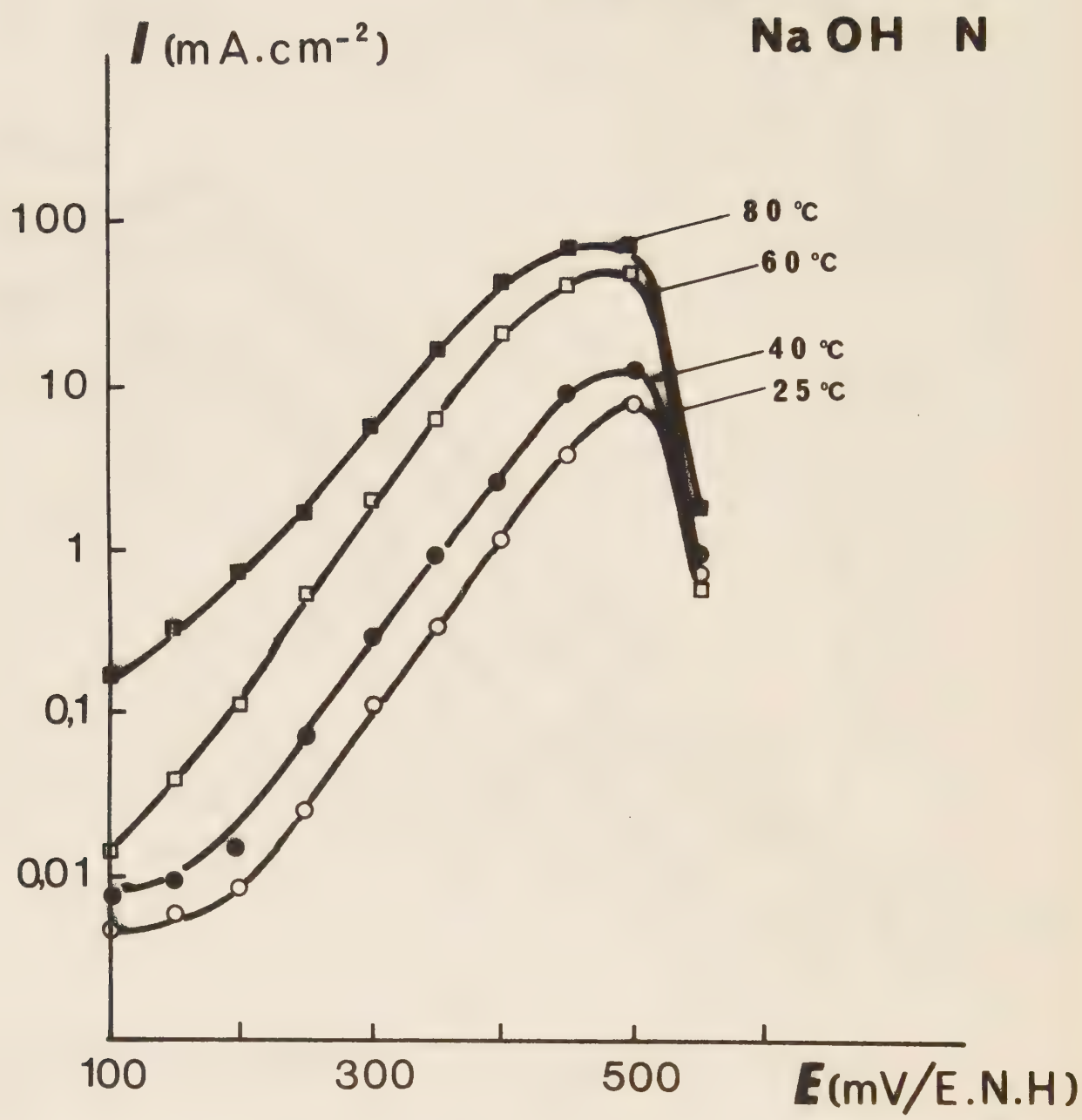


FIGURE 53. Représentation semilogarithmique des courbes Intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses de $C_2 H_2$ tamponnées par Na OH N à des microélectrodes d'or à différentes températures.

l'éthylène tout au moins à 950 mV/ENH, aucune variation notable du facteur $\frac{dE}{d\ logi}$ n'est à signaler.

Nous avons pu, à partir des courbes logi = f $(\frac{1}{T})$ tracées pour différents potentiels, évaluer des énergies d'activation apparentes pour l'électrooxydation de l'acétylène de 13 ± 3 kcal/mole en milieu H_2SO_4 N et de 17 ± 2 kcal/mole en milieu NaOH N.

5.1.5 - Conclusions et discussion de l'étude voltampérométrique.

Cette étude du comportement électrochimique de l'acétylène en solution aqueuse à des anodes d'or par tracé des courbes intensité-potentiel nous a permis de montrer que l'acétylène est oxydable par voie électrochimique à tout pH et vraisemblablement selon un mécanisme d'oxydation faisant intervenir l'échange groupé d'un électron et d'un proton (d'après la figure 49).

Cette électrooxydation s'accompagne d'une adsorption mise en évidence essentiellement par l'étude de l'influence de la concentration de l'acétylène. Nous noterons par ailleurs que les densités de courant augmentent, pour un potentiel donné, lorsque la vitesse de balayage des potentiels diminue. Ceci dénote l'intervention probable d'un processus d'ordre cinétique tout à fait différent de ceux observés dans le cas de l'éthylène.

Dans le cas plus particulier du milieu H_2SO_4 N nous avons noté des différences importantes dans les comportements de l'éthylène et de l'acétylène :

- alors que le premier hydrocarbure cité s'oxyde selon deux mécanismes, le second ne semble admettre qu'un seul mécanisme.

- l'influence de la vitesse de balayage des potentiels a des effets opposés sur la densité de courant d'oxydation.

- dans le cas de l'acétylène, nous avons noté la présence d'un dépôt à l'électrode.

Il nous a paru intéressant d'étudier alors l'oxydation à potentiel contrôlé de l'acétylène en milieu H_2SO_4 N et de comparer les résultats obtenus à ceux relevés dans le cas de l'éthylène. C'est cette étude que nous développerons dans le paragraphe suivant.

5.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé de solutions aqueuses d'acétylène tamponnées par H_2SO_4 N à 25°C.

Afin de comparer les comportements électrochimiques de l'éthylène et de l'acétylène en milieu sulfurique normal, à température ambiante, nous avons effectué l'électrooxydation de l'acétylène à des électrodes d'or à des potentiels imposés égaux à 950 mV et 1200 mV/ENH, le choix de ces potentiels n'étant par ailleurs pas incompatible avec les résultats exposés au paragraphe 5.1. Nous noterons toutefois que dans le cas de l'acétylène, le potentiel de 950 mV/ENH correspond à une densité de courant très faible - ce potentiel est en dehors de la "région de Tafel" -, le second par contre correspond à une densité de courant notable, à savoir environ le tiers du courant maximal.

5.2.1 - Observations d'ordre général.

En premier lieu, nous avons constaté que, après imposition du potentiel de travail, la densité de courant continue à augmenter pour se stabiliser ensuite pendant quelques heures, voire quelques dizaines d'heures. Ce fait est d'ailleurs tout à fait compatible avec nos résultats concernant l'influence de la vitesse de balayage des potentiels sur le tracé des courbes intensité-potentiel.

Le second phénomène observé concerne l'aspect de l'électrode d'or. Très rapidement celle-ci brunit, puis, si la quantité d'électricité débitée devient notable - supérieure à 400 coulombs par exemple pour 150 ml de solution saturée en présence de 150 ml de gaz acétylène - elle noircit tandis que l'électrolyte tend à jaunir.

Dans cet électrolyte nous avons cependant retrouvé les mêmes produits d'oxydation que ceux obtenus dans le cas de l'éthylène : acide acétique, glyoxal, glycolaldéhyde, formaldéhyde, gaz carbonique. D'autre part on doit noter que l'hydratation de l'acétylène en acétaldéhyde, possible thermodynamiquement, s'effectue lors de l'électrolyse de la solution alors que sans passage du courant elle n'apparaît pas dans les mêmes conditions.

Nous noterons enfin que, comme le laissait prévoir l'étude des courbes intensité-potentiel, il n'y a pas de différences notables aux potentiels de travail de 950 mV et 1200 mV/ENH dans les divers produits d'oxydation formés ni quant à leur nature, ni quant aux quantités formées.

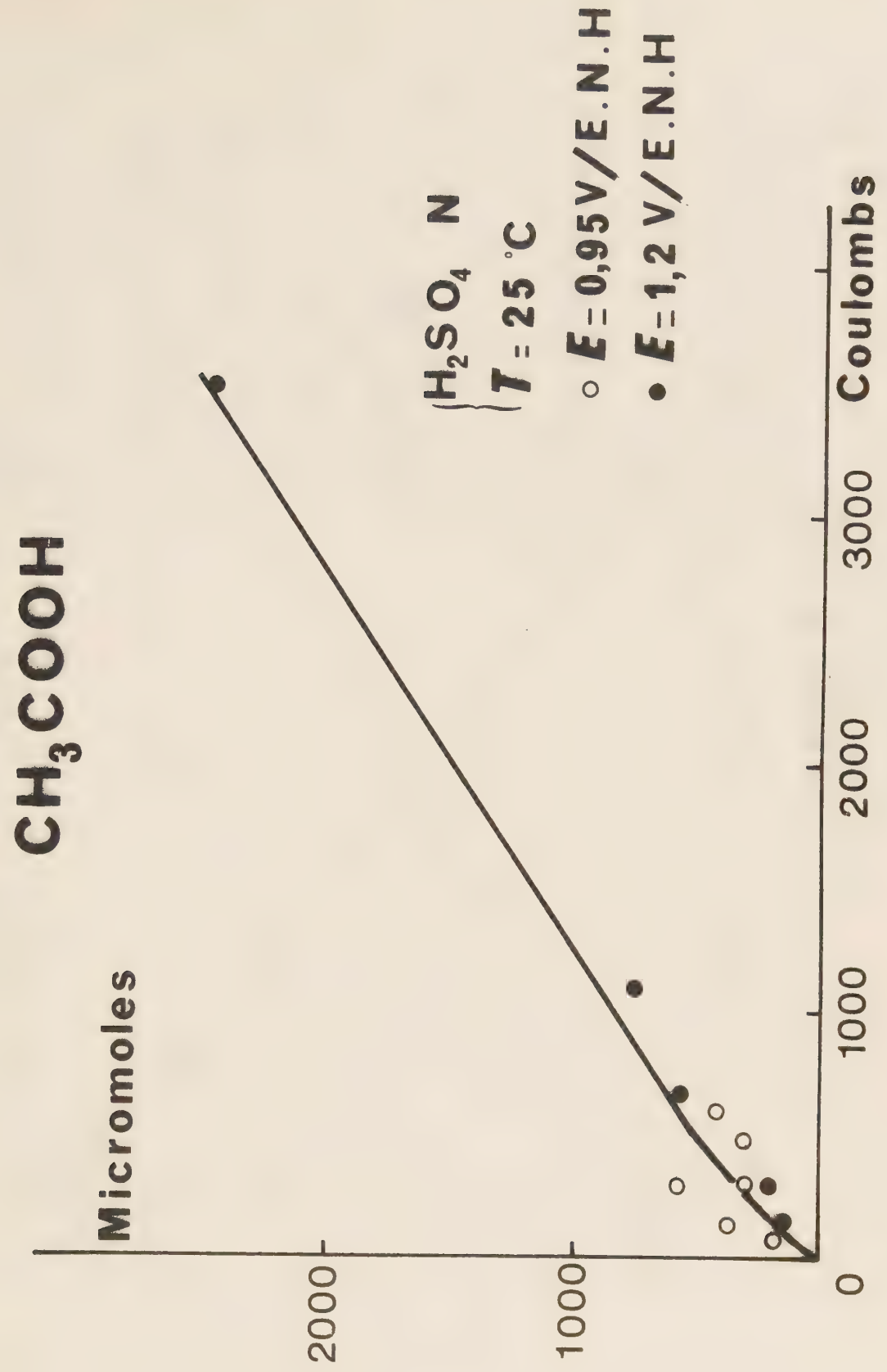


FIGURE 54. Quantités d'acide acétique formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques de $C_2 H_2$.

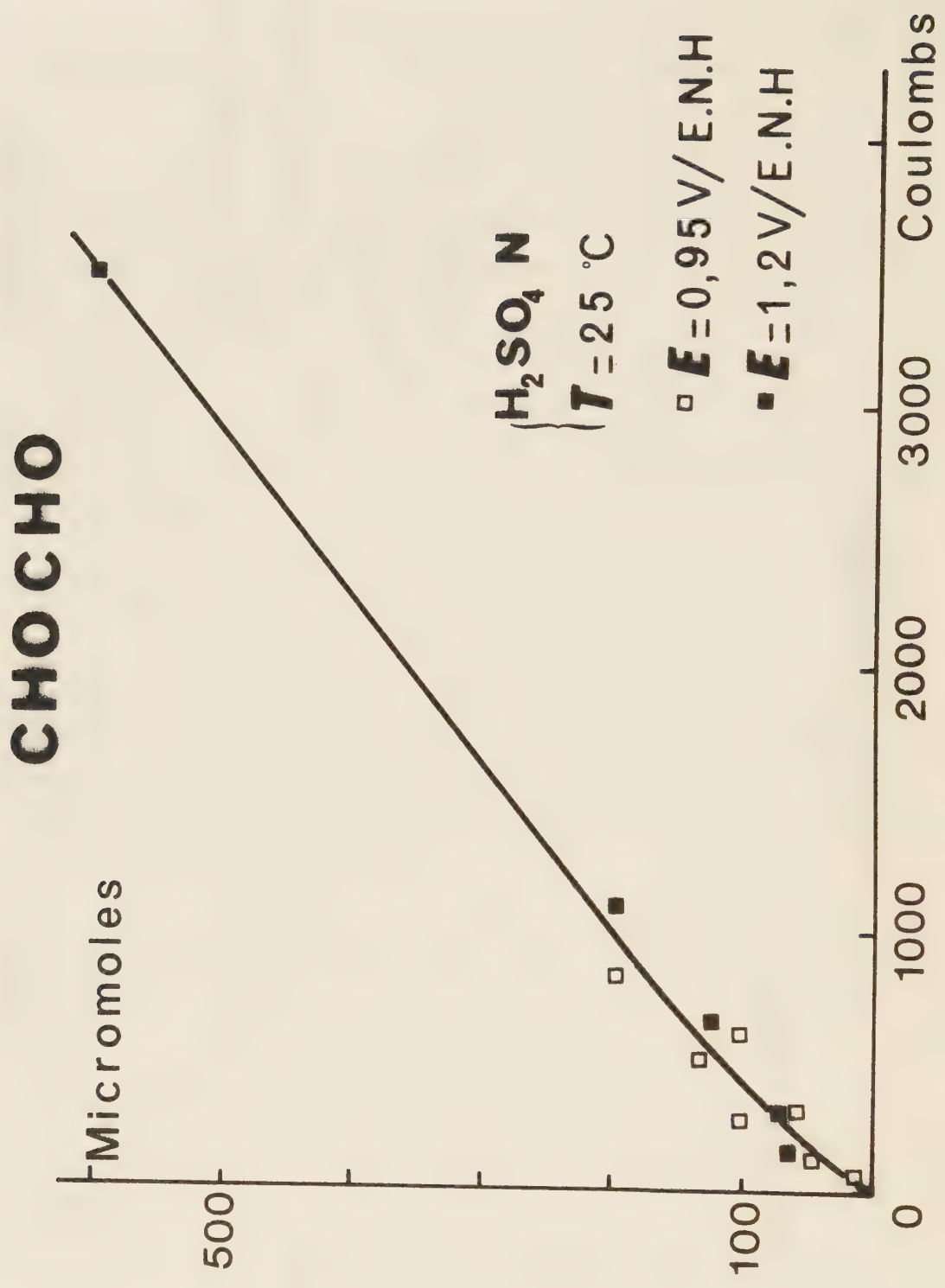


FIGURE 55. Quantités de glyoxal formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques de $C_2 H_2$.

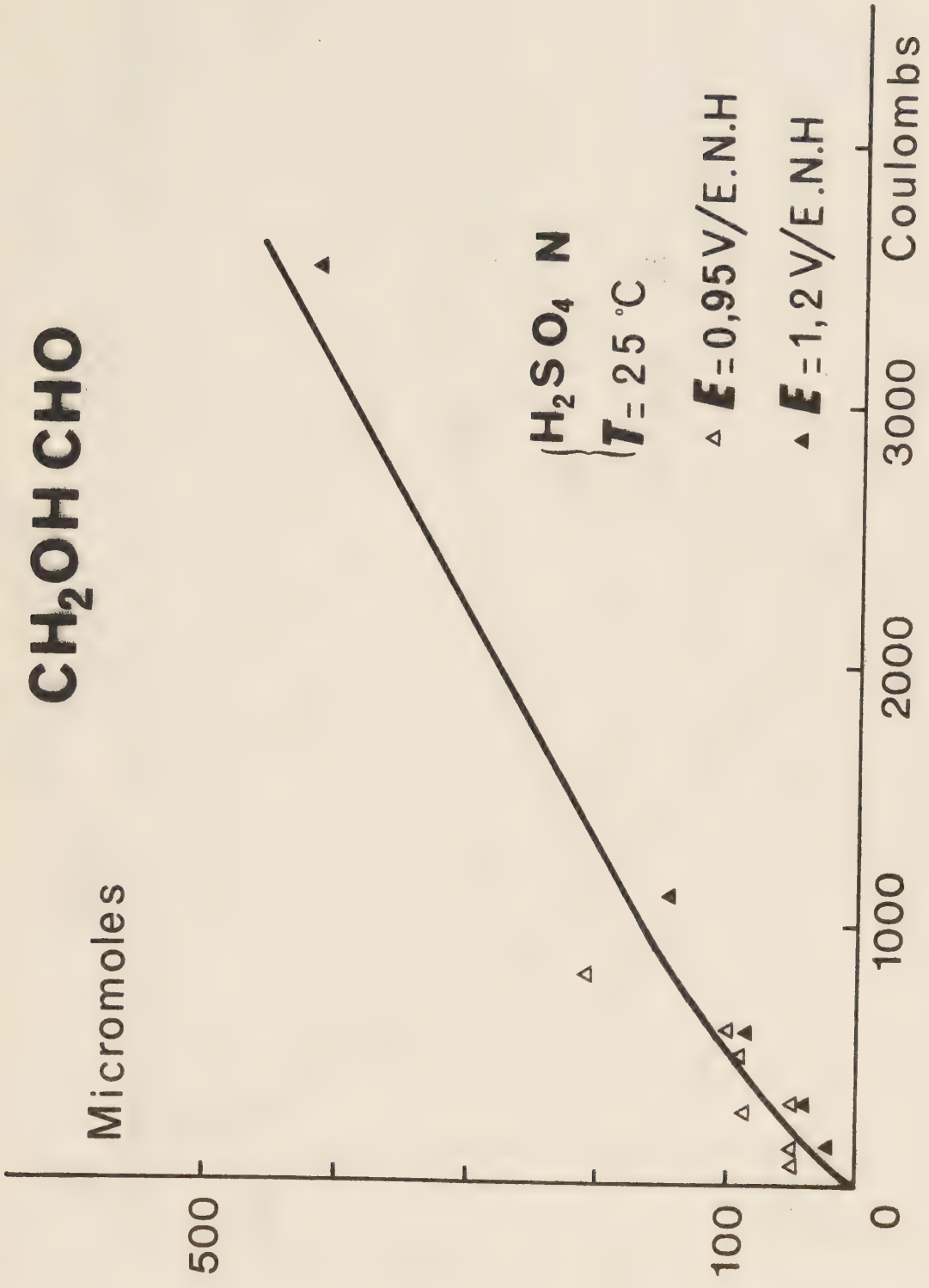


FIGURE 56. Quantités de glycolaldehyde formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques de $C_2 H_2$.

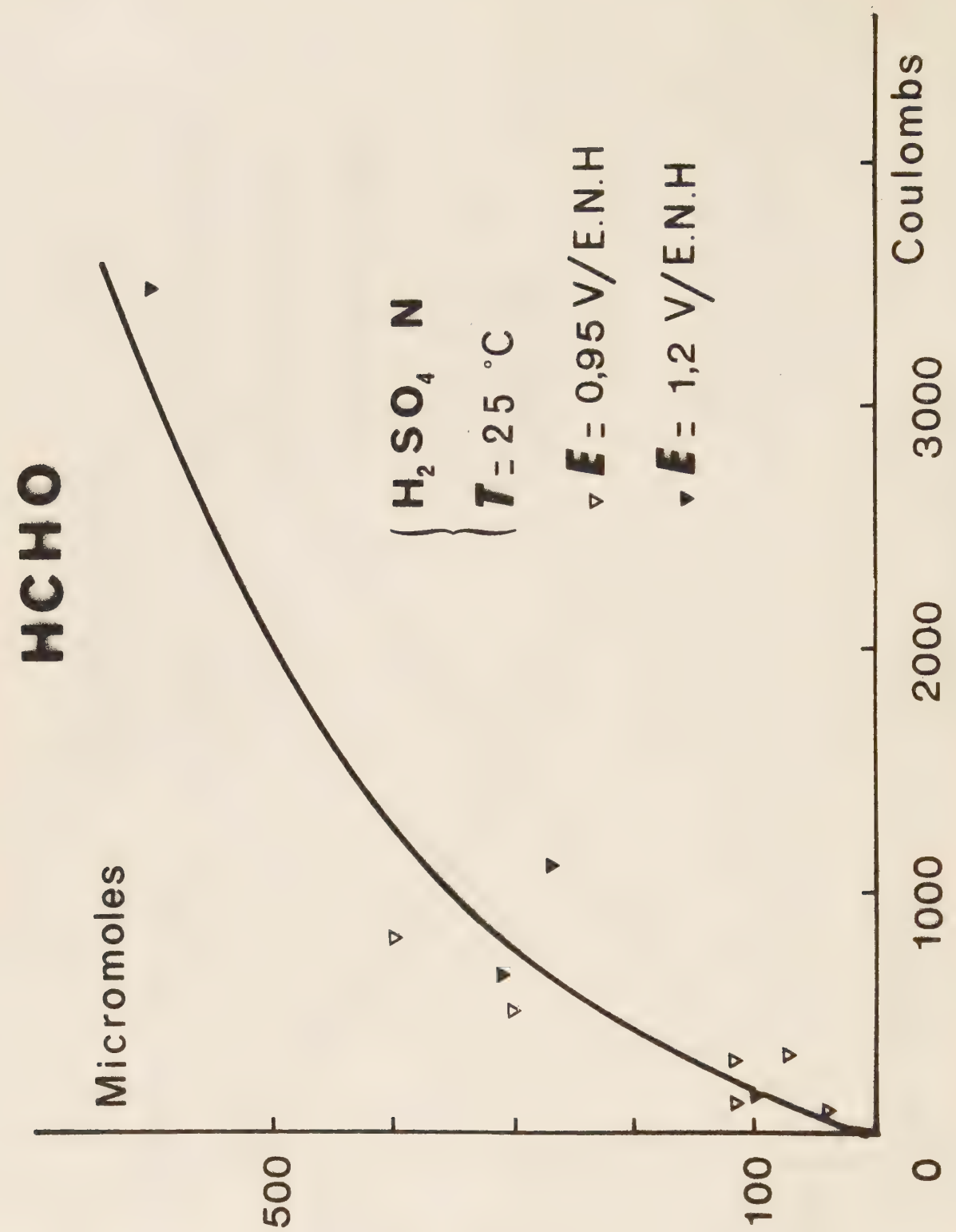


FIGURE 57. Quantités de formaldehyde formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques de $C_2 H_2$.

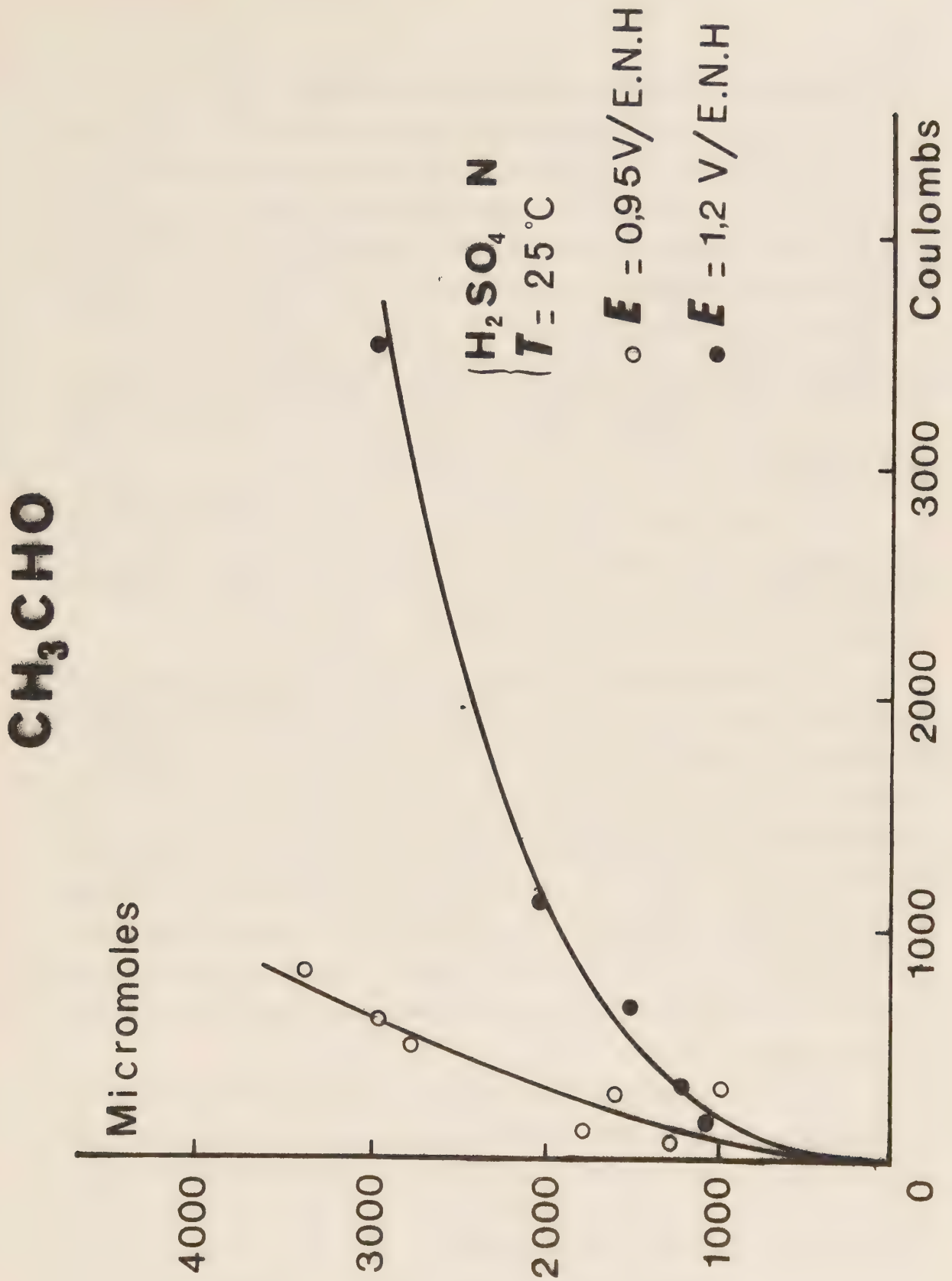


FIGURE 58. Quantités d'acétaldehyde formé lors de l'électrooxydation de solutions aqueuses sulfuriques de $C_2 H_2$.

5.2.2 - Résultats analytiques concernant l'électrolyte.

Nous noterons d'ores et déjà que nos résultats sont très différents de ceux publiés jusqu'alors (101). En effet en plus du gaz carbonique, que nous avons identifié mais non dosé, nous avons décelé et dosé des composés d'oxydation ménagée. En plus de traces d'acétone, ces produits sont l'acide acétique, le glyoxal, le glycolaldéhyde et le formaldéhyde. Les courbes rapportant les variations du nombre de moles formées en fonction de la quantité d'électricité débitée sont représentées respectivement pour ces corps par les figures 54, 55, 56 et 57. Nous remarquerons que ces courbes sont sensiblement linéaires, dans le domaine des taux d'avancement de réaction étudiés, pour les trois premiers composés.

Nous noterons également que le rendement faradique total correspondant à ces produits est voisin de 40 % à savoir : $10 < \rho < 20$ % pour l'acide acétique, $5 < \rho < 15$ % pour le glyoxal, $5 < \rho < 10$ % pour le glycolaldéhyde et environ 5 % pour le formaldéhyde.

D'autre part, nous avons détecté en quantités relativement importantes, comme le montre la figure 58, de l'acétaldéhyde. Il y a donc eu hydratation de l'acétylène au cours des électrolyses. On doit noter que la solution initiale, dans laquelle l'acétylène a barbotté environ une heure, contient une quantité d'acétaldéhyde inférieure à 10 micromoles par litre. L'hydratation de l'acétylène bien que thermodynamiquement possible ne se fait que lors du passage du courant ou tout au moins lors de la mise sous potentiel de l'électrode. En tout état de cause, elle ne met quand même en jeu au maximum que 5 % de la quantité totale d'acétylène, mais la quantité obtenue est comparable à celle de l'acide acétique formé, composé d'oxydation ménagée majoritaire.

Ces résultats, en contradiction avec ceux de JOHNSON (101) sont cependant compatibles, en partie, avec ceux de HARTLEY (91) qui note la présence de composés aldéhydiques dans les solutions d'électrolyses.

5.2.3 - Etude analytique du dépôt solide.

Les travaux de JOHNSON (101) faisaient apparaître que la nature de ce dépôt était organique, sa structure étant supposée du type $-C(H)=C(OH)-C(H)=C(OH)-$. Nous avons donc orienté notre étude analytique dans cette voie.

5.2.3.1 - Essais de solubilisation.

L'électrode, recouverte du dépôt, a été trempée dans le solvant étudié pendant des temps variant de 1 à 10 jours, le solvant étant agité. D'une façon générale, pour tous les solvants organiques il y a eu décollement, au moins partiel, du dépôt. Certaines des solutions sont restées incolores : alcool éthylique, hexane, benzène, tétrahydrofuranne, alcool méthylique.

D'autres solutions se sont légèrement colorées en jaune ambré : acétone, acétate d'éthyle et hexaméthylphosphotriamide.

Par contre, nous avons noté que ce dépôt ce dissolvait légèrement dans NaOH N à froid et bien dans NaOH N à 70°C.

5.2.3.2 - Essais d'identification sur les solutions organiques de dissolution du dépôt.

- La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée en vue de déceler éventuellement des fractions très petites du polymère qui seraient passées en solution. Pour aucun des solvants étudiés nous n'avons pu mettre en évidence de tels composés.

- Les dépôts sur pastille transparente à l'infra-rouge obtenus par évaporation naturelle du solvant ont conduit à des spectres infra-rouge très complexes et différents selon le solvant utilisé, dont l'interprétation laisse à penser qu'il pourrait s'agir de spectres de composés plus ou moins polymérisés issus du solvant lui-même. Nous n'avons pu reproduire de résultats du type de ceux fournis par JOHNSON (101).

5.2.3.3 - Essais d'identification du dépôt solide.

Nous avons fait effectuer par le service d'analyses du CERCHAR une approche d'identification de dépôt recueilli dans le fond de la cellule d'électrolyse d'une part et de dépôt décollé de l'électrode par l'acétone d'autre part.

L'étude en spectrographie infra-rouge montre nettement une constitution minérale. Ce fait a été confirmé par une étude au spectrographe de masse.

Par ailleurs une étude au spectrographe d'émission de flamme a montré avec certitude la présence d'or dans le dépôt. Ce résultat a été

partiellement confirmé par une étude aux rayons X. Dans ce dernier cas cependant le dépouillement des clichés n'a pu être mené à bien complètement, des raies non classiques et inexpliquées étant présentes.

Cette suite d'analyses fait apparaître que le dépôt obtenu sur l'électrode d'or lors de l'électrooxydation de l'acétylène en milieu H_2SO_4 N serait en majeure partie formé d'or, de sels d'or ou d'oxydes d'or.

Nous noterons, pour notre part, que les solutions de NaOHN qui ont dissous du dépôt accusent, par pHmétrie, la présence d'un composé ayant des propriétés de base faible ($pK \# 10$).

Par ailleurs nous avons constaté que l'eau oxygénée concentrée dissolvait ce dépôt en donnant une coloration violette qui se décolore au cours du temps en laissant un précipité floconneux noir.

Ces deux faits sont compatibles avec la présence dans le dépôt d'oxydes d'or.

En conclusion générale nous n'avons pu mettre en évidence la présence d'un quelconque polymère organique dans l'électrooxydation des solutions acides d'acétylène. Au contraire nous avons montré que le dépôt obtenu dans nos expériences était à base d'or entre autre sous forme d'oxydes ce qui est assez surprenant, en particulier pour ce qui concerne les électrolyses effectuées à 950 mV/ENH. Il n'est pas déraisonnable dans ces conditions de penser à la formation d'un complexe Au. C_2H_2 pour tenter d'expliquer ces phénomènes.

5.3 - Conclusions. Discussion et interprétations des résultats.

Cette étude du comportement électrochimique de l'acétylène en solution aqueuse à des électrodes d'or, menée dans des conditions expérimentales et méthodes tout à fait semblables à celles utilisées pour l'éthylène, fait apparaître que les comportements sont sensiblement différents pour les deux hydrocarbures.

En premier lieu, l'analyse des courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'acétylène en solution aqueuse à des électrodes d'or nous a permis de proposer une étape mécanistique cinétiquement déterminante qui fait intervenir à la fois un proton et un électron. D'après les éléments

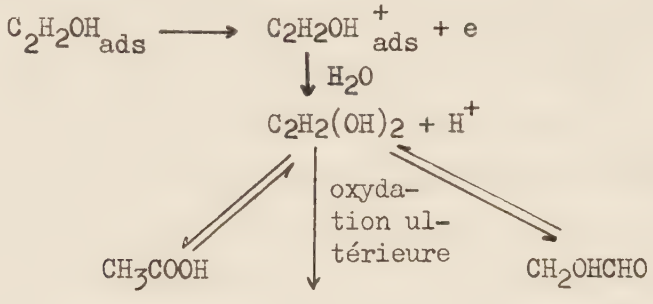
recueillis dans cette étude nous pouvons admettre que les processus élémentaires impliqués sont les suivants :

$$C_2H_2\ _{soln} \rightleftharpoons C_2H_2\ _{ads}$$

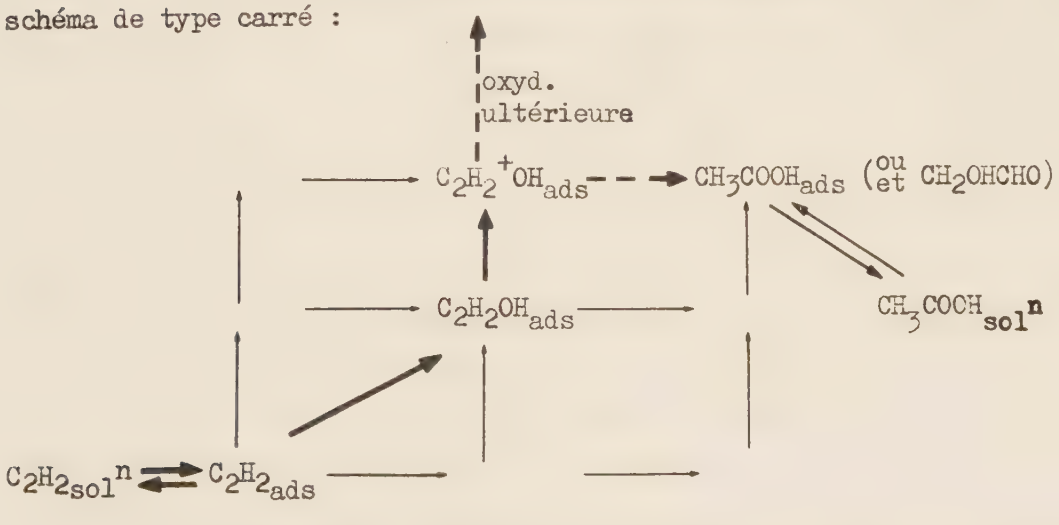
puis $$C_2H_2\ _{ads} \rightleftharpoons C_2H^{\bullet}_{ads} + H^+ + e$$

ou $$C_2H_2\ _{ads} + OH^- \rightleftharpoons C_2H_2OH\ _{ads} + e$$

Les résultats d'analyses relatifs aux produits d'oxydation de l'acétylène dans les électrolyses à potentiel contrôlé indiquent la présence d'acide acétique, de glycolaldéhyde, de glyoxal, de formaldéhyde, de gaz carbonique, en plus du résidu à base d'or formé sur l'électrode. L'existence de ces produits d'oxydation ménagée nous autorise à proposer les étapes suivantes, tout au moins en milieu acide:



Nous pouvons résumer cette interprétation mécanistique par un schéma de type carré :



Nous noterons cependant que l'état de surface de l'électrode est probablement différent dans l'éléctrooxydation de l'éthylène et celle de l'acétylène. En effet dans ce dernier cas il a été montré qu'il existait de l'oxyde d'or à tout potentiel d'oxydation imposé, très probablement par suite de la formation d'un complexe, dont nous ne sommes pas en mesure de

préciser la nature, entre l'or et l'acétylène lorsqu'on impose le potentiel. On peut penser également que c'est ce type de phénomène qui a permis, au cours des électrolyses, l'hydratation de l'acétylène en acétaldéhyde.

Pour conclure cette étude, nous rappellerons qu'elle ne nous a pas permis d'établir de corrélations mécanistiques apparentes entre les processus d'oxydation de l'éthylène et de l'acétylène, le matériau d'électrode étant en outre, au cours de l'électrolyse, amené à des états très différents. Nous pouvons donc confirmer l'hypothèse que, comme nous l'avions supposé dans le chapitre précédent, l'acétylène n'est pas un des composés d'oxydation ménagée de l'éthylène en solution aqueuse acide.

Cependant cette étude a eu le mérite de mettre en évidence la présence de divers composés d'oxydation ménagée - l'acide acétique, le glycolaldéhyde, le glyoxal, le formaldéhyde et le gaz carbonique - c'est-à-dire des produits dont la formation avait été envisagée à partir de l'acétylène dans l'étude théorique énergétique et thermodynamique de l'oxydation de cet hydrocarbure.

CHAPITRE SIX

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a permis de montrer que par voie électrochimique l'éthylène en solution aqueuse, et ceci même à température ambiante, peut subir une transformation d'oxydation ménagée à des électrodes d'or. Nous rappellerons que les produits dont la formation a été constatée correspondent bien à ceux que l'étude thermodynamique des transformations par oxydation de solutions aqueuses d'éthylène amène à considérer comme intermédiaires entre C_2H_4 et CO_2. Ce sont essentiellement des composés oxygénés à deux atomes de carbone et des produits de dégradation : nous avons pu identifier et doser l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le glyoxal, le glycolaldéhyde, le formaldéhyde et le gaz carbonique.

Cette oxydation électrochimique sur or conduit donc aux mêmes types de produits que les oxydations radiochimiques ou chimiques. Cependant nous noterons que, contrairement à ce qui a été observé dans les oxydations consécutives à l'action des rayonnements γ sur des solutions aqueuses d'éthylène (§ 2.2.2), nous n'avons pas observé la formation de composé à squelette comportant plus de trois atomes de carbone. Il est probable que dans nos expériences les niveaux d'énergie atteints n'étaient pas suffisants pour permettre la mise en place d'un mécanisme de dimérisation, voire de polymérisation. D'autre part, un autre point qui pourrait paraître préoccupant est le fait que nous avons obtenu beaucoup d'acétaldéhyde par oxydation de l'éthylène alors que ce composé n'apparaît pas dans les oxydations par les oxydants chimiques classiques (§ 2.2.1.1). Cette disparité peut être reliée au fait que l'acétaldéhyde est thermodynamiquement facilement oxydable à des potentiels plus bas que ceux correspondant à l'oxydation de l'éthylène. Il semble alors raisonnable d'admettre que dans les oxydations chimiques l'acétaldéhyde, qui demeure en présence de l'oxydant, est immédiatement oxydé alors que dans les expériences électrochimiques il est éliminé par convection, tout au moins en partie, des sites de sa formation dès que celle-ci est intervenue et n'est donc plus en présence de l'oxydant. Nous noterons cependant que ce raisonnement repose sur des considérations thermodynamiques alors que l'on sait que ce sont très certainement des étapes de caractère cinétique qui interviennent en pratique. Ceci nous amène à admettre

que l'oxydabilité cinétique de l'acétaldéhyde est, comme son oxydabilité thermodynamique, plus facile que celle de l'éthylène en acétaldéhyde.

La complexité de la réaction d'oxydation électrochimique de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or, qui se traduit entre autre par le grand nombre de produits obtenus, nous laisse à penser que du point de vue pratique, c'est-à-dire dans l'optique d'une application industrielle, cette technique d'oxydation n'est guère envisageable, d'autant plus que la valeur marchande des produits obtenus est faible. Nous signalerons cependant la possibilité de préparer l'acétaldéhyde par cette voie électrochimique à condition de travailler à chaud et sous barbottage et approvisionnement continu de l'éthylène.

Enfin, du point de vue mécanistique nous avons pu dégager quelques résultats que nous résumerons brièvement ici.

Nous avons pu mettre en évidence, s'il fallait encore le faire, le fait qu'une oxydation mettant en jeu un grand nombre d'électrons ne saurait être envisagée d'une façon globale. Dans la pratique, tout processus de ce type se fait par une suite d'étapes faisant intervenir chacune un très petit nombre d'électrons et de protons. Ainsi l'oxydation de l'éthylène, comme celle de l'acétylène, est jalonnée par une série de composés intermédiaires d'oxydation ménagée correspondant globalement à des étapes d'oxydation biélectroniques.

D'autre part la juxtaposition des résultats obtenus par tracés des courbes intensité-potentiel d'oxydation et par les électrolyses, nous a permis de préciser entre autres la nature de l'étape initiale, d'ailleurs différente selon l'hydrocarbure utilisé, qui est monoélectronique pour l'éthylène, monoélectronique et monoprotonique pour l'acétylène. Les réactions se poursuivraient ensuite par le biais d'étapes chimiques ou électrochimiques mettant en jeu un proton ou un électron à la fois.

Enfin, nous avons pu avancer l'hypothèse, tout à fait raisonnable au vu de nos résultats, que des espèces intermédiaires relativement riches en énergie joueraient un rôle essentiel à chaque stade d'oxydation ménagée en conditionnant la possibilité d'oxydation ultérieure. On remarque ainsi, en raisonnant sur un schéma d'oxydation de type carré, que lors du passage de l'éthylène au gaz carbonique les seuls chemins réactionnels possibles évitent les noeuds représentés par les molécules relativement stables

correspondantes à des oxydations ménagées, ces mêmes produits n'étant d'ailleurs pas oxydables dans les mêmes conditions expérimentales aux mêmes électrodes.

CHAPITRE SEPT

ANNEXE EXPERIMENTALE

L'étude du comportement électrochimique de solutions aqueuses d'éthylène et d'acétylène à des électrodes d'or a été menée de la manière suivante :

- tracé et analyse des courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses de ces hydrocarbures à des microélectrodes d'or tournantes,
- mise en oeuvre d'électrolyses à potentiel contrôlé de solutions aqueuses de ces hydrocarbures à des électrodes d'or de surface plus importante, puis analyse des produits d'oxydation formés.

Dans le présent chapitre nous décrirons succintement les différents appareillages et techniques utilisés lors de cette étude.

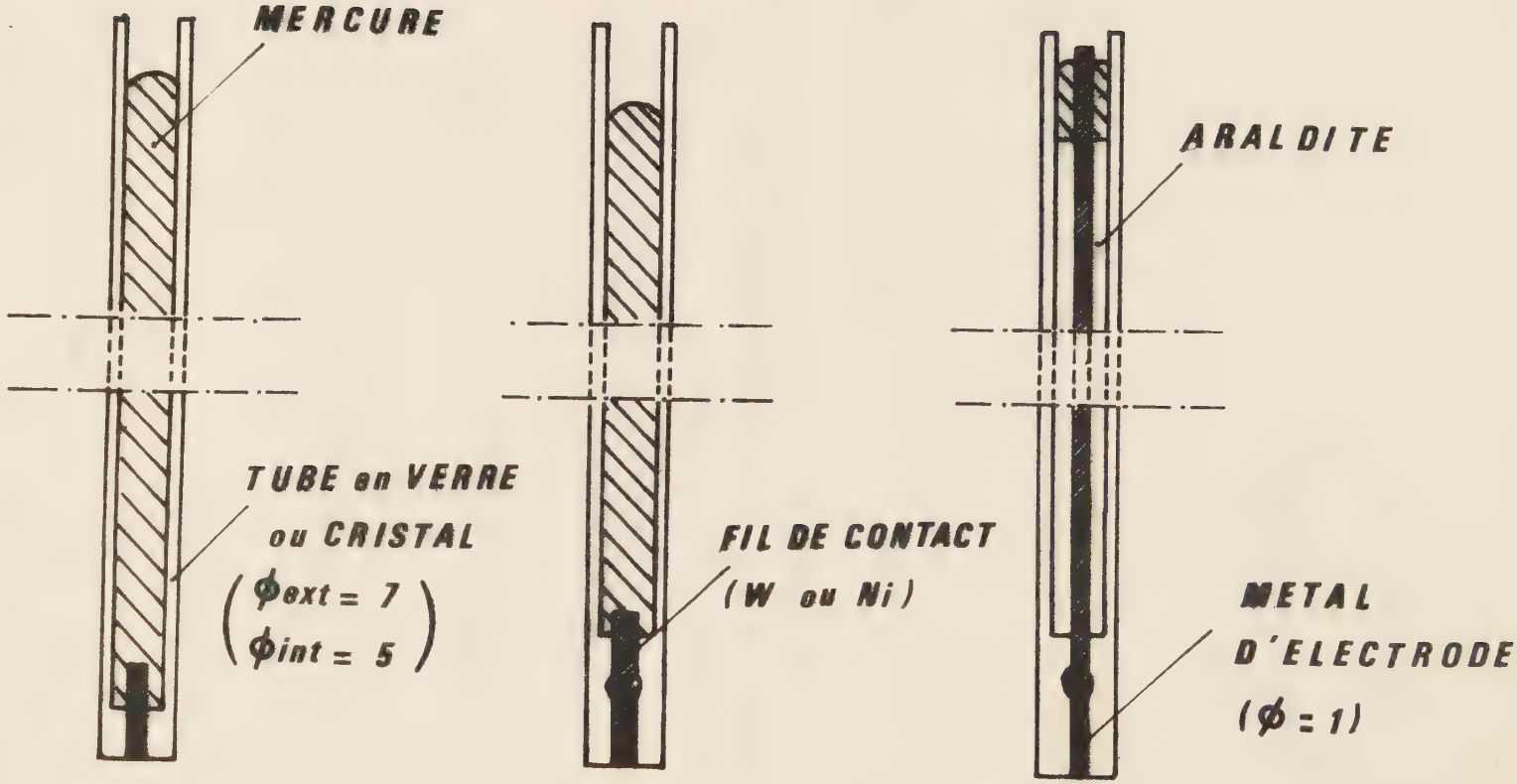
7.1 - Tracé des courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions aqueuses d'hydrocarbures.

Nous avons employé pour le tracé des courbes intensité-potentiel un montage classique potentiodynamique à trois électrodes, la vitesse de balayage des potentiels étant dans la majorité des cas fixée à 66,6 mV/mn.

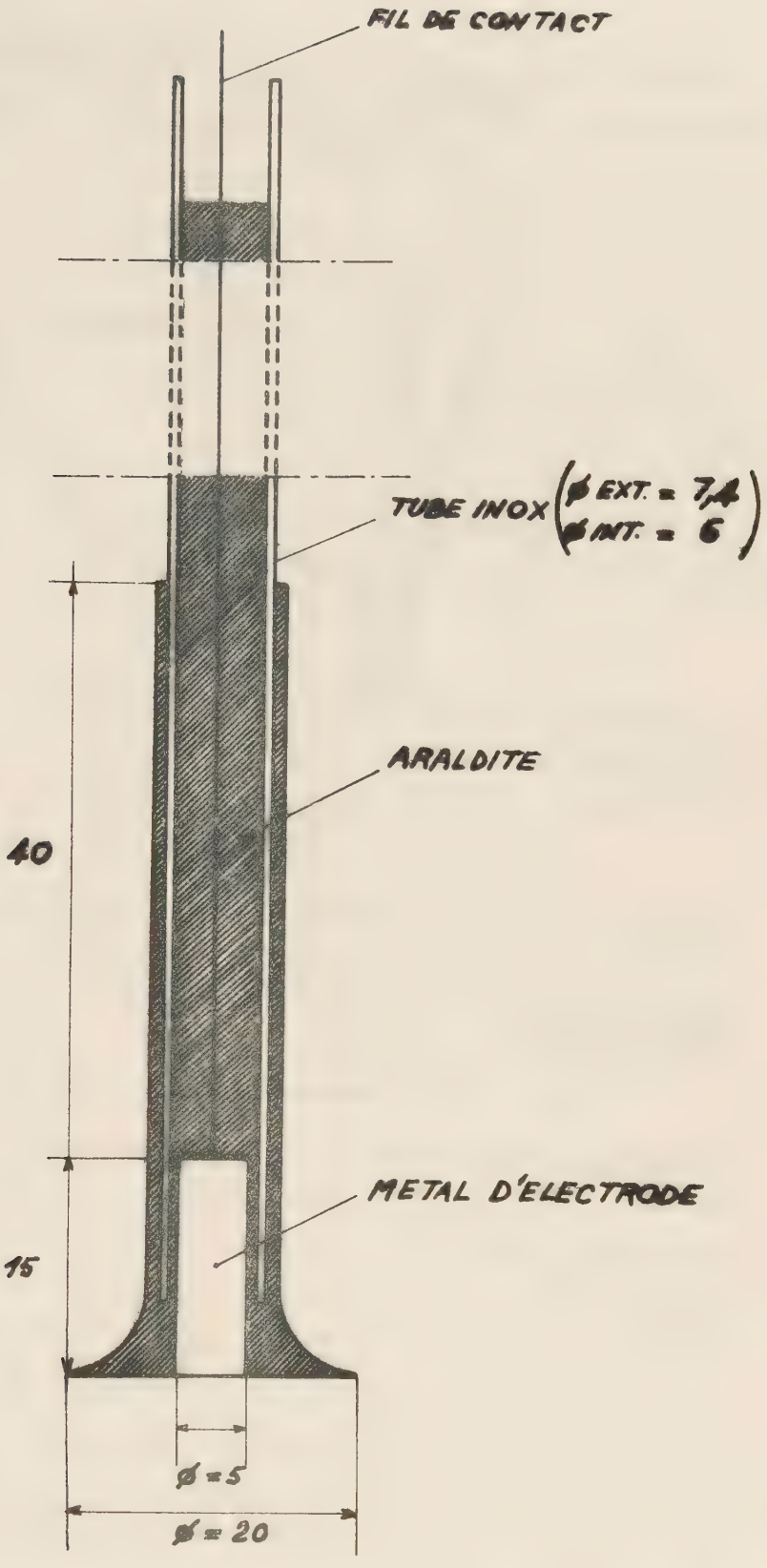
7.1.1. - Cellule électrochimique et électrodes.

La cellule de travail est une cellule TACUSSEL classique en Pyrex à un seul compartiment. Elle est munie d'une enceinte de thermostatation qui nous a permis de fixer la température à 20°C dans la majorité des cas et à une valeur comprise entre 20°C et 80°C lors de l'étude de l'influence de cette température.

L'anode, ou électrode indicatrice, a toujours été une électrode à disque tournant de diamètre égal à 1 ou 5 mm (figures 59 et 60). Dans un premier temps nous avons utilisé des électrodes à section de fil tournant enrobé de verre ou de cristal (figure 59); ensuite, la réalisation par nos soins d'électrodes à disque tournant (figure 60) nous a donné un outil de travail de géométrie parfaitement définie qui, de par sa surface active - environ 0,2 cm^2 -, permet la mise en évidence de produits électroactifs à



ELECTRODES TOURNANTES A SECTION DE FIL



ELECTRODE TOURNANTE A DISQUE

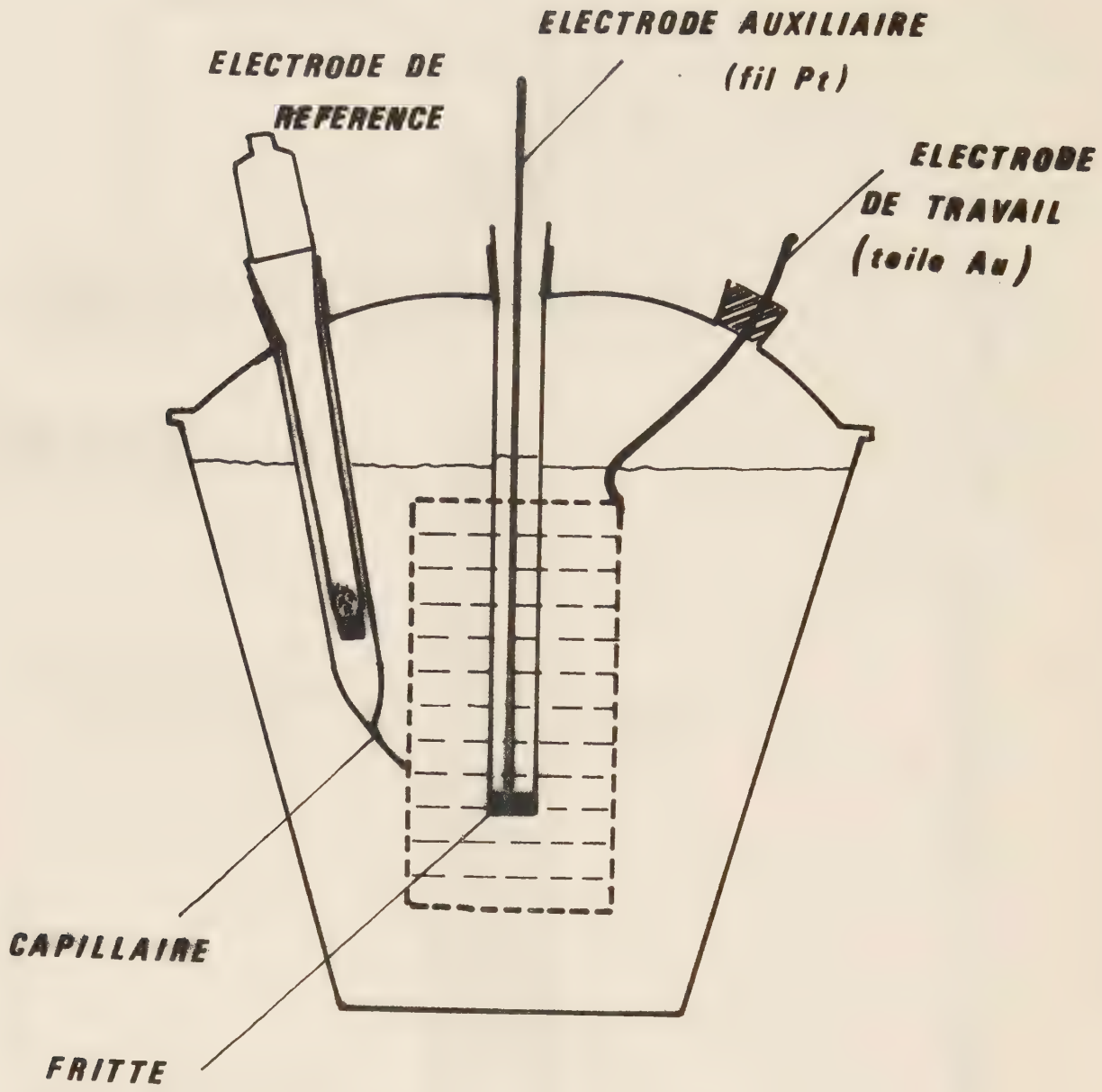


FIGURE 61. Dispositions relatives des électrodes dans les cellules d'électrolyse.

des concentrations très faibles (inférieures à 10^{-5} M/l). Ces électrodes tournantes ont été le plus souvent entraînées à une vitesse égale à 600 tr/mn.

La contreélectrode, ou électrode auxiliaire, a été constituée d'un fil de platine poli que nous n'avons pas jugé nécessaire de plonger dans un compartiment cathodique séparé, les densités de courant débitées étant relativement faibles durant les tracés des courbes intensité-potentiel.

Les électrodes de références employées ont été l'électrode au calomel saturé TACUSSEL pour les milieux basiques et l'électrode au sulfate mercureux TACUSSEL pour les milieux acides. Ces électrodes ont été plongées directement dans l'électrolyte. Nous rappellerons que tous les potentiels que nous avons donnés dans les chapitres précédents sont exprimés par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène à pH = 0 (E.N.H.)

L'emploi de réactifs gazeux - azote, éthylène et acétylène -, nous a posé le problème de l'étanchéité à l'air de la cellule lors de l'utilisation des électrodes tournantes; cet écueil a été levé de manière satisfaisante par l'emploi d'un joint à mercure.

Enfin, l'emploi de débitmètres étalonnés nous a permis de réaliser des mélanges azote-hydrocarbure, et par là même de fixer la pression partielle de l'hydrocarbure au-dessus de la solution entre 0,05 et 1 atm.

7.1.2 - Appareillage électronique.

Les courbes intensité-potentiel ont été tracées à l'aide d'un montage à trois électrodes dans lequel la tension de consigne est délivrée par un potentiostat TACUSSEL de type PRT 20. 2Z. Cette tension est contrôlée par un millivoltmètre électronique TACUSSEL à haute impédance d'entrée, tandis que le courant d'électrolyse est mesuré par un enregistreur SEFRAM à suiveur de spot placé dans le circuit de l'électrode auxiliaire.

Les vitesses de balayage des potentiels autres que 66,6 mV/mn ont été obtenues à l'aide d'une unité d'asservissement TACUSSEL de type SERVOVIT permettant une exploration de la vitesse de balayage des potentiels entre 1 et 1000 mV/mn.

7.1.3 - Réactifs.

Nous avons employé pour préparer les solutions tampons des réactifs de pureté analytique.

L'éthylène est pur à 99,995 % (fournisseur Air Liquide).

L'acétylène, pur à 99,5 % (fournisseur Air Liquide) contenait de l'acétone et un peu d'acétaldéhyde. Ces composés sont éliminés par lavages successifs du gaz dans de l'eau, dans une solution sulfurique (acide R.P. dilué une fois) de 2.4 dinitrophénylhydrazine et dans de l'eau une seconde fois. Après ce traitement, le contrôle de la pureté du gaz par chromatographie en phase gazeuse ne fait état de ces impuretés qu'en faibles traces.

Le pH des solutions a été fixé par les réactifs suivants :

pH = 0,35 : $HClO_4$ M/1 ou H_2SO_4 0,5 M/1
pH = 1 : H_2SO_4 0,05 M/1
pH = 2 : H_3PO_4/NaH_2PO_4 0,5 M/1
pH = 4,7 : CH_3COOH/CH_3COONa 0,5 M/1
pH = 6,8 : NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 0,5 M/1
pH = 12 : $Na_2HPO_4/NaOH$ 0,5 M/1
pH = 13 : NaOH 0,1 M/1
pH = 13,9 : KOH 1 M/1

7.1.4 - Manipulation type.

La température étant fixée, la solution électrolytique est dégazée par un barbottage d'azote. L'électrode de travail, préalablement polie mécaniquement, est alors plongée dans la solution et mise en rotation à 600 tr/mn. La solution étant toujours soumise au barbottage d'azote, l'électrode de travail subit alors un traitement électrochimique : elle est portée pendant quelques secondes à un potentiel voisin du potentiel d'oxydation du solvant, puis à un potentiel voisin de celui de la réduction de ce même solvant, ceci trois ou quatre fois de suite. Après la dernière réduction, le potentiel est fixé sensiblement au potentiel de courant nul. Le dégazage est poursuivi environ un quart d'heure et on contrôle son efficacité par un tracé de la courbe de réduction de l'oxygène à l'électrode d'or. Puis l'électrode n'étant plus sous tension, on fait barbotter l'hydrocarbure, seul ou dilué avec de l'azote, pendant une heure - on estime que la solution de l'hydrocarbure est alors en équilibre avec l'atmosphère gazeuse qui surmonte la solution -. La cellule est ensuite isolée, rendue étanche. Après avoir appliqué le potentiel à courant nul pendant dix minutes, on trace la courbe intensité-potentiel d'oxydation de la solution d'hydrocarbure sous atmosphère gazeuse contrôlée.

7.2 - Electrolyses à potentiel contrôlé.

Ces électrolyses ont été réalisées afin d'étudier l'influence de différents paramètres (potentiel appliqué à l'électrode, température, pH de la solution, ...) sur la nature et la quantité des produits formés.

Ces expériences ont été faites en vase clos : 150 ml de la solution aqueuse de l'hydrocarbure, - thermostatée à une température comprise entre 0 et 80°C -, sont surmontés d'un volume d'environ 150 ml d'éthylène gazeux sous une pression égale à 1 atm. La solubilité de l'éthylène dans les solutions aqueuses étant de l'ordre de 5.10^{-3} M/l, l'éthylène gazeux surmontant la solution constitue donc une réserve importante de réactif et nous admettrons donc que la concentration de l'éthylène dissous reste sensiblement constante au cours des électrolyses.

De même que lors du tracé des courbes intensité-potentiel, le pH des solutions aqueuses a été fixé par les réactifs décrits précédemment (cf. § 7.1.3).

7.2.1 - Cellule et électrodes.

La cellule de travail est du type précédemment décrit (§ 7.1.1). Cependant, étant donné les quantités d'électricité débitées dans les électrolyses, nous avons séparé le compartiment cathodique du compartiment anodique par un disque fritté de porosité N°4, les gaz formés à la contre-électrode, hydrogène, s'échappant à l'air libre.

L'électrode de référence pour les milieux acides utilisés est l'électrode à sulfate mercureux saturé. Cette électrode a été munie d'un capillaire de type LUGGIN dont l'extrémité a été appliquée à proximité de l'électrode de travail.

Cette dernière électrode, l'anode, est constituée d'une toile d'or de dimensions 10 x 5 cm à laquelle a été donnée une forme cylindrique. Cette toile est tissée à 196 mailles par cm^2.

La disposition relative des différentes électrodes est donnée par la figure 61.

7.2.2 - Appareillage électronique.

Le potentiel, fixé à une valeur déterminée, est appliqué entre l'électrode d'or et l'électrode de référence au moyen d'un potentiostat TACUSSEL du type PRT 20. 2 Z.

La quantité de courant débitée est directement obtenue, numériquement, au moyen d'un intégrateur TACUSSEL de type IG 4. On peut également enregistrer ce courant en fonction du temps, par un enregistreur SEFRAM à suiveur de spot.

7.2.3 - Manipulation type.

L'électrode d'or est avant chaque expérience plongée dans un mélange volume à volume de HNO_3 R.P. et H_2SO_4 R.P., puis rincée abondamment à l'eau permutée.

Puis, cette électrode ainsi nettoyée est plongée dans l'électrolyte préalablement dégazé. Toujours sous barbottage d'azote dans la solution, elle subit alors un traitement électrochimique semblable à celui décrit dans le cas des microélectrodes (§ 7.1.4). Le dégazage est poursuivi pendant une demi-heure, l'électrode n'étant plus sous tension. Ensuite la mise en solution de l'hydrocarbure est faite par barbottage dans l'électrolyte pendant une heure.

La cellule est alors isolée et rendue étanche; le potentiel correspondant sensiblement au potentiel à courant nul est appliqué à l'électrode pendant dix minutes, puis il est fixé à la valeur choisie pour l'électrolyse.

7.3 - Analyse des produits d'oxydation formés.

L'analyse des produits formés est délicate pour les raisons suivantes :

- la faible concentration des produits en solution, elle est inférieure en général à 10^{-2} mole/litre, empêche toute extraction quantitative. Les dosages doivent donc être faits dans le milieu électrolytique même, qui est acide dans nos expériences.

- les produits formés possèdent surtout des groupements carbonylés ou acides, de structures parfois très voisines. Il a fallu donc mettre en oeuvre des méthodes de dosage spécifiques des divers produits en plus de méthodes de dosage globales des groupements fonctionnels.

Nous ne distinguerons pas dans ce chapitre les méthodes d'analyse des produits formés lors de l'électrooxydation de l'éthylène et de ceux formés lors de l'électrooxydation de l'acétylène. En effet nous avons vu que les produits en solution dans l'électrolyte sont les mêmes. Par contre, dans

le cas de l'acétylène, il a été nécessaire d'utiliser des méthodes plus élaborées, en particulier pour l'identification du dépôt solide insoluble (§ 7.4)

Les techniques d'analyse des solutions d'électrolyse ont été essentiellement les suivantes :

- la chromatographie en phase gazeuse,
- la chromatographie sur couches minces,
- la colorimétrie.

A cet effet, les appareillages suivants ont été utilisés :

- Un chromatographe AEROGRAPH de type 1520 avec détecteur à ionisation de flamme et détecteur catharométrique pour la chromatographie en phase gazeuse,
- un spectrophotomètre CARY 14 pour l'analyse colorimétrique.

Nous noterons que quelques essais d'analyse ont été faits sur la phase gazeuse surmontant l'électrolyte par chromatographie en phase gazeuse, le prélèvement du gaz étant fait à l'aide d'une seringue au travers d'une membrane souple obturant l'un des orifices de la cellule d'électrolyse.

Dans le paragraphe suivant nous passerons en revue les méthodes d'analyse des produits formés dans les solutions d'électrolyse en séparant d'une part celles qui nous ont permis de mettre en évidence et identifier certains d'entre eux et d'autre part, celles qui nous ont permis de doser ces produits.

7.3.1 - Mise en évidence et identification des produits formés lors des électrolyses.

Nous décrirons ici la contribution des différentes techniques à l'identification des produits d'oxydation de l'éthylène et de l'acétylène.

7.3.1.1 - Chromatographie en phase gazeuse.

La nature acide de la solution d'électrolyse d'une part, qui implique une faible injection pour éviter la dégradation de la colonne et du détecteur, la faible quantité des produits à doser d'autre part, nous ont conduit à choisir le détecteur à ionisation de flamme. Ce détecteur, très sensible à la présence de produits carbonés a cependant présenté dans notre

étude l'inconvénient de ne pas permettre la mise en évidence de certains corps organiques très oxygénés tels que le formaldéhyde, l'acide formique, le glyoxal, le glycolaldéhyde. Ce phénomène est connu des utilisateurs de cette technique d'analyse. D'autre part ce détecteur ne peut permettre le dosage du gaz carbonique, ce composé étant le produit de la combustion des composés organiques dans le détecteur même.

Ainsi cette technique d'analyse ne nous a permis que de mettre en évidence certains produits. Sur colonne remplie de PORAPAK de type Q ou R (longueur de la colonne 3 m, diamètre 1/8"), à des températures de colonne de l'ordre de 120°C, le débit du gaz vecteur étant de 30 cm^3/mn, les chromatogrammes montrent la présence, pour les solutions d'électrolyse de l'éthylène, d'éthylène, d'acétaldéhyde et de traces d'acétone. Nous pouvons également à partir de ces chromatogrammes affirmer l'absence d'alcool éthylique, d'autres hydrocarbures à 1, 2, 3 ou 4 carbones, ...

Quelques essais d'analyse par chromatographie en phase gazeuse ont été fait sur les phases gazeuses surmontant les solutions d'électrolyse :

- avec le détecteur à ionisation de flamme, nous avons mis en évidence, dans le cas de l'éthylène, la présence de ce dernier et de l'acétaldéhyde sur colonnes PORAPAK Q et PORAPAK R.

- avec le détecteur catharométrique, nous avons mis en évidence éthylène et gaz carbonique sur colonne de SILICAGEL.

La chromatographie en phase gazeuse nous a donc permis d'identifier trois des produits d'oxydation de l'éthylène : l'acétaldéhyde, le gaz carbonique et un peu d'acétone.

7.3.1.2 - Chromatographie sur couches minces.

a) Composés à fonctions carbonyles.

Le principe de la mise en évidence de composés à fonctions carbonyles a été le suivant : les dérivés des composés à identifier avec la 2.4 dinitrophénylhydrazine sont extraits par un solvant organique et chromatographiés sur couches minces.

Au point de vue expérimental nous avons opéré de la façon suivante : à 5 ml d'une solution de 2.4 dinitrophénylhydrazine dans $HClO_4$ à 30 %, on ajoute 10 ml de la solution à étudier. Cette phase aqueuse est laissée au repos 30 mn, à la température ambiante, puis extraite par 10 ml

de benzène ou de chloroforme. On dépose alors 1, 2 ou 5 µl de la solution organique sur une plaque souple de type KODAK K 541 V (CHROMATOGRAM EASTMAN) dont la couche mince est à base d'une résine polyamide. Après séchage, la séparation chromatographique est effectuée par un solvant constitué de cyclohexane saturé de diméthylformamide.

Ainsi dans le cas de solution d'électrooxydation de l'éthylène, le développement du chromatogramme, après séchage puis révélation par pulvérisation de NaOH N, a fait apparaître plusieurs taches identifiables, par comparaison avec des dépôts de solutions des produits purs, aux 2-4 dinitrophénylhydrazones du glyoxal (tache bleue, Rf $\neq$ 0), du glycolaldéhyde (tache rouge, Rf $\neq$ 0), de l'acétaldéhyde (tache rouge-orangé, Rf $\sim$ 0,6) et probablement de formaldéhyde (trainée rouge-orangé, Rf légèrement inférieur à 0,6). Il est à noter que l'extraction par le benzène donne de meilleurs résultats, en particulier pour l'identification du glyoxal et du glycolaldéhyde.

Cette méthode chromatographique nous a permis donc d'identifier dans nos solutions d'électrolyse le glyoxal, le glycolaldéhyde, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde.

b) Composés à fonction carboxylique.

L'identification d'acides organiques a pu être réalisée par chromatographie sur couche mince en employant un système relativement polaire du type gel de silice (plaque souple KODAK 511 V).

Du point de vue pratique, la migration a été obtenue au moyen d'un mélange éthanol-ammoniaque-eau (80-4-16), le dépôt sur la plaque ayant été fait à partir de la solution d'électrolyse préalablement neutralisée par de l'ammoniaque concentrée en léger excès. La révélation a été faite au pourpre de bromocrésol (117).

Les chromatogrammes obtenus, bien qu'assez peu reproductibles, nous ont cependant permis d'identifier un constituant très majoritaire qui est l'acide acétique.

7.3.1.3 - Méthodes d'identification de type colorimétrique.

a) Composés à fonction carboxylique, d'après (118)

Nous rappellerons le principe de la méthode : la solution

d'électrolyse est estérifiée par de l'éthylèneglycol, l'addition d'hydroxylamine conduit alors à la formation d'hydroxamate en milieu basique que l'on révèle ensuite par le cation Fe^{3+}. On peut écrire schématiquement la séquence suivante :

$$R\,COOH \xrightarrow[CH_2OH-CH_2OH]{} \begin{matrix} CH_2O-CO-R \\ | \\ CH_2O-CO-R \end{matrix} \xrightarrow[NH_2OH]{} R\,CONHOH$$

Nous avons modifié légèrement le mode opératoire décrit dans (118). Ainsi :

- pour l'estérification : à 2 ml de la solution aqueuse d'acides carboxyliques nous avons ajouté 0,5 ml de H_2SO_4 10 N puis 1,5 ml d'éthylèneglycol. Cette solution a alors été portée dans l'eau bouillante 3 à 4 minutes.

- pour le passage à l'acide hydroxamique : à la solution précédente, refroidie, nous avons ajouté 0,5 ml d'une solution d'hydroxylamine à 10 % dans l'eau, puis 2,5 ml d'une solution NaOH 4 N.

- pour le développement de la coloration : à la solution précédente nous avons ajouté 10 ml de réactif ferrique (118) : une coloration rouge violacé atteste la présence d'acides carboxyliques. Cette coloration peut permettre un dosage par spectrophotométrie d'absorption dans le visible.

Nous noterons que cette méthode peut donc permettre un dosage quantitatif lorsque la solution ne contient qu'un seul acide. Dans notre travail elle nous a permis d'une part de confirmer l'existence d'acides organiques dans nos solutions d'électrolyses et d'autre part de doser grossièrement l'acide acétique que l'on a montré par ailleurs (7.3.1.2 et 7.3.2.3) être l'acide carboxylique très majoritaire.

Cette méthode présente cependant l'inconvénient de ne pas permettre l'analyse de solutions tamponnées par $HClO_4$ N ou le tampon NaH_2PO_4/H_3PO_4 (formation de complexes avec Fe^{3+}). Des résultats satisfaisants ont pu être obtenus pour les solutions perchloriques en ajoutant 15 ml de réactif ferrique au lieu de 10 ml lors du développement de la coloration.

b) Acide oxalique.

De nombreuses méthodes colorimétriques sont réputées permettre la recherche et le dosage de l'acide oxalique en solution aqueuse. Certains auteurs préconisent la réduction de l'acide oxalique en acide glyoxalique

puis la combinaison de ce dernier avec la résorcine (119 à 125) ou avec la phénylhydrazine (126, 127). CALKINS (128) propose la réduction de l'acide oxalique en acide glycollique et la caractérisation de ce dernier par le 2.7 dihydroxynaphtalène. D'autres auteurs proposent la combinaison de l'acide oxalique lui-même avec l'indole (129) ou encore son action sur le métavanadate de sodium (130). Malheureusement ces méthodes n'ont pu permettre l'identification de cet acide oxalique dans nos solutions, soit que les réactifs employés n'étaient pas spécifiques, - interférence des produits carbonylés en particulier -, soit que l'électrolyte acide gênait, soit que la méthode était trop peu sensible.

Nous avons cependant pu mettre en évidence l'acide oxalique par la méthode décrite ci-dessous (d'après 131). Le principe en est le suivant : les sels de zirconium (IV) donnent avec l'alizarine S une coloration rouge. La présence d'ions $C_2O_4^{=}$ (ou de F^-) fait disparaître cette coloration par suite de complexes stables avec Zr (IV).

Le mode opératoire a été le suivant : à 1 ml de la solution d'électrolyse sulfurique on ajoute 2 ml d'une solution aqueuse de $BaCl_2$ à 10 % afin d'éliminer sous forme de sulfate de baryum les ions $SO_4^{=}$ qui peuvent interférer. Après centrifugation on prélève 1 ml de la solution. A cette prise d'essai on ajoute 1 ml d'une solution de nitrate de zirconium en solution chlorhydrique et d'alizarine S (131). La décoloration de cette dernière solution caractérise la présence d'ions oxalate, la présence d'ions fluorure étant improbable.

Nous avons pu ainsi montrer la présence d'acide oxalique dans des solutions d'électrolyse d'éthylène à 1200 mV/ENH.

c) Glyoxal.

Le glyoxal, que nous avons identifié par chromatographie sur couche mince (§ 7.3.1.2) a été également caractérisé par détection colorée sur papier (132, 133). Le réactif employé a été le 2. aminothiophénol. La réaction est spécifique.

d) Peroxydes.

Quelques tentatives en vue de l'identification du peroxyde d'hydrogène ou de peroxydes organiques ont été faites selon diverses méthodes (134 à 137). Nous n'avons pu mettre en évidence la présence de tels composés.

7.3.2 - Dosages quantitatifs des produits d'oxydation formés dans les électrolyses.

Nous avons vu dans le paragraphe 7.3.1 comment ces divers composés organiques avaient été identifiés. Nous décrirons dans le présent paragraphe comment nous avons pu doser ces mêmes produits. Nous développerons ainsi pour chaque produit la ou les méthodes de dosage employées.

7.3.2.1 - Dosage des composés carbonylés.

L'acétone, identifiée à l'état de traces par chromatographie en phase gazeuse, sera tenue pour quantité négligeable. Les seuls composés à fonction carbonyle simple identifiés sont l'acétaldéhyde et le formaldéhyde.

a) Dosage de l'acétaldéhyde seul.

Ce dosage a pu être effectué par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions expérimentales suivantes : colonne (3 m, 1/8 de pouce de diamètre) d'ETHOFAT 60/25 déposé sur GAS-PACK F. La température du four était d'environ 60°C et le débit de gaz vecteur de 30 cm^3/mn. La détection était faite par ionisation de flamme.

La manipulation ainsi décrite nous a permis, pour des injections de 5 ou 10 μl de solution d'acétaldéhyde $10^{-6} < M < 10^{-2}$ mole/l préalablement neutralisées ou non, de doser ce composé, et éventuellement l'acétone, avec une précision relative de 10 %.

Cette méthode de dosage ne nous a par contre pas permis de doser le formaldéhyde que nous avons dû déterminer par la méthode colorimétrique décrite ci-dessous.

b) Dosage du formaldéhyde, d'après (138).

Cette méthode (138) permet un dosage spécifique du formaldéhyde, les autres composés envisagés - acétaldéhyde, acétone, glyoxal, glycolaldéhyde, acide acétique - ne provoquant pas d'interférences.

Le principe de la méthode est le suivant : en milieu acide sulfurique très concentré, l'acide chromotropique donne avec le formaldéhyde une coloration rose.

Les manipulations de dosage ont été réalisées de la manière suivante : à 1 ml de la solution aqueuse à doser on ajoute 0,5 ml de

réactif chromotropique (10 g dissous dans 50 ml H_2SO_4 N) puis 5 ml d'acide sulfurique R.P. Après avoir mélangé, on porte le tube dans l'eau bouillante pendant 30 minutes. Un "essai blanc" est préparé dans les mêmes conditions. Après refroidissement, la solution est transvasée dans une fiole jaugée de 50 ml, on complète exactement à 50 ml avec de l'eau. Le spectre est alors tracé, par rapport à l'essai blanc, sur cette dernière solution lorsqu'elle est revenue à la température ambiante. Ce spectre est caractérisé par un maximum d'absorption vers 5800 Å.

c) Dosage global des composés à fonction carbonyle simple, d'après (139)

Ce dosage global de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde (en négligeant dans notre cas l'acétone) par colorimétrie est possible car les intensités des colorations respectives sont sensiblement égales à molarités égales. Ce dosage permet en outre une vérification des deux méthodes de dosage précédemment décrites.

Le principe de la méthode est le suivant : on forme la 2.4 dinitrophénylhydrazone de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde en milieu acide perchlorique. Ces composés sont extraits par du tétrachlorure de carbone. Une coloration rouge se développe lorsqu'on ajoute à cette phase CCl_4 de la soude alcoolique.

Le mode opératoire suivant a été employé : à 20 ml de la solution aqueuse à doser, on ajoute 5 ml du réactif colorant (138). La solution, ayant reposé 30 mn en ampoule à décanter à température ambiante, est extraite d'abord par 20 ml, puis par 5 ml de tétrachlorure de carbone. La fraction tétrachlorure est recueillie en fiole de 50 ml. On y ajoute 2 ml de la solution NaOH 0,1 N dans de l'alcool éthylique R.P. et on ajuste à 50 ml avec de l'alcool éthylique R.P.

Le spectre, tracé aussitôt après agitation, est caractérisé par un maximum d'absorption situé vers 4250 Å.

Nous avons vérifié que le glyoxal et le glycolaldéhyde n'interféraient pas dans ce dosage, leurs dérivés avec le 2.4 dinitrophénylhydrazine n'étant pratiquement pas solubles dans le tétrachlorure de carbone.

7.3.2.2 - Dosages du glyoxal et du glycolaldéhyde

Après avoir mis en évidence la présence dans nos solutions de

glyoxal par chromatographie sur couche mince et par détection colorée sur papier, nous nous sommes attachés à le doser ainsi que le glycolaldéhyde. A cette fin nous avions la possibilité d'utiliser deux méthodes de dosage global de ces composés (140, 141) et une méthode de dosage spécifique du glyoxal (140). La détermination du glycolaldéhyde est alors obtenue par différence.

a) Dosage global du mélange glyoxal-glycolaldéhyde, d'après (141)

Le principe de la méthode est le suivant : on forme le composé de la 2.4 dinitrophénylhydrazine avec le glyoxal et le glycolaldéhyde en milieu sulfurique et à chaud : le composé final est alors le même pour les deux produits. Il est extrait par du chlorure de méthylène; cette dernière fraction est isolée et évaporée à sec. Le dépôt est repris par une solution de diéthanolamine dans la pyridine : le dérivé de la 2.4 dinitrophénylhydrazine s'y dissout en donnant une coloration bleue.

Le mode opératoire a été le suivant : dans un tube, à 4 ml de la solution aqueuse à doser on ajoute 1 ml du réactif colorant (141). Après avoir porté cette solution 30 mn dans l'eau bouillante, on y ajoute deux gouttes d'acétylacétone et on laisse refroidir. Après addition de 10 ml d'eau on extrait par 5 ml de chlorure de méthylène. A l'aide d'une pipette on prélève exactement 3 ml de la fraction organique que l'on verse dans un tube à essais; la solution y est évaporée sous vide (trompe à eau) à température ambiante. Le précipité ainsi isolé est dissous dans 10 ml d'une solution d'éthanolamine à 2 % dans la pyridine. On trace alors le spectre de la solution par rapport à un blanc préparé dans les mêmes conditions.

b) Dosage global du mélange glyoxal-glycolaldéhyde, d'après (140).

Le principe de la méthode est le suivant : une coloration bleue est obtenue lorsqu'une solution aqueuse de glyoxal ou de glycolaldéhyde est chauffée avec de la 2.3 diaminophénazine en milieu sulfurique assez concentré.

Les dosages ont été effectués de la façon suivante : dans un tube, à 1 ml de la solution aqueuse à doser, on ajoute 0,7 ml de la solution sulfurique de 2.3 diaminophénazine (140), puis 1 ml d'acide sulfurique R.P. Le tube, bouché, est placé une heure dans de l'eau bouillante

puis refroidi dans un bain de glace. On ajoute alors 1 ml d'une solution de nitrite de sodium (140), et après agitation, 1 ml d'acide hypophosphoreux à 50 %. On porte à nouveau la solution dans l'eau bouillante pendant une heure. Après refroidissement à température ambiante, la solution est dosée par spectrophotométrie par rapport à un blanc préparé dans les mêmes conditions. Le spectre est caractérisé par deux maxima d'absorption situés vers 5700 Å et 6000 Å .

c) Dosage spécifique du glyoxal, d'après (140)

Le principe de la méthode employée pour le dosage du glyoxal seul est très voisin de celui décrit ci-dessus : une coloration bleue est obtenue lorsqu'une solution aqueuse de glyoxal est chauffée avec de la 2.3 diaminophénazine en milieu acétique assez concentré. Dans ces conditions expérimentales le glycolaldéhyde ne donne pas de coloration.

Les dosages ont été conduits de la manière suivantes : dans un tube, on verse 1 ml de la solution aqueuse à doser, on y ajoute 1 ml d'une solution acétique de 2.3 diaminophénazine (140). Après avoir porté cette solution dans l'eau bouillante pendant 10 mn, puis l'avoir refroidie dans un bain de glace, on ajoute 1 ml d'une solution de nitrite de sodium (140) puis 0,5 ml d'acide hypophosphoreux à 50 %. Le tube est alors replacé dans l'eau bouillante pendant 20 mn. Après refroidissement on ajoute 5 ml d'acide acétique glacial. Le spectre, tracé sur cette solution par rapport à un blanc préparé dans les mêmes conditions, présente un maximum d'absorption à 6000 Å .

d) Conclusion.

L'utilisation de ces trois méthodes, et plus particulièrement des deux dernières, nous a permis de doser directement le glyoxal et d'obtenir indirectement le dosage du glycolaldéhyde.

Il est bien entendu que nous avons vérifié que les autres produits d'oxydation envisagés n'interfèrent pas dans ces dosages.

7.3.2.3 - Dosage des acides carboxyliques, de l'acide acétique en particulier.

L'emploi de la chromatographie en phase gazeuse nous a permis de doser assez aisément l'acide acétique présent dans les solutions

d'électrolyse. Nous noterons cependant que dans notre travail la comparaison des résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse et par colorimétrie (cf. § 7.3.1.3) laissait apparaître que l'acide acétique était le constituant carboxylique très majoritaire ($\geqslant 80$ %). Ceci nous a amenés à utiliser parfois la méthode colorimétrique à des fins quantitatives pour ce qui est du dosage de cet acide.

Le dosage chromatographique de l'acide acétique a été effectué sur une colonne (3 m, ∅ 1/8") dont la phase stationnaire est composée de 6% d'acide stéarique et 0,18 % d'acide phosphorique fixés sur du GAZ-CHROM-Z. La température du four était de 100°C tandis que le débit de gaz vecteur était de 15 cm^3/mn. Le détecteur employé était à ionisation de flamme.

Nous noterons que dans ces conditions nous n'avons pu mettre en évidence ni l'acide formique, ni l'acide oxalique.

7.3.2.4 - Dosage du gaz carbonique.

Le gaz carbonique, composé qui nous intéressait à un degré moindre (produit d'oxydation totale), a cependant été identifié et même dosé lors de quelques électrolyses. Nous avons pu en effet étudier sa formation par chromatographie en phase gazeuse de l'atmosphère surmontant la solution d'électrolyse : en admettant que tout le CO_2 formé était dans la phase gazeuse, - électrolyte acide, effet de la température -, nous avons pu le doser à 10-15 % près.

La manipulation a pu être effectuée en prélevant 1 ou 10 ml de la phase gazeuse au travers d'une membrane souple adaptée sur l'un des orifices de la cellule d'électrolyse. Ce prélèvement a alors été injecté sur une colonne remplie de SILICAGEL (3 m, ∅ 1/4"), la détection étant faite par détecteur à catharomètre. La température de la colonne était de 60°C ou 100°C, le débit du gaz vecteur, Hélium, de 30 cm^3/mn et l'intensité des filaments du catharomètre de 200 mA. Dans ces conditions les seuls corps détectés, pour ce qui concerne notre travail, ont été l'air (prélèvement délicat de l'échantillon), le gaz carbonique et l'éthylène.

Nous noterons que des résultats semblables ont pu être obtenus sur colonne remplie de PORAPAK Q dans des conditions expérimentales voisines.

7.4 - Techniques et appareillages d'analyse qualitative du dépôt solide formé lors des électrolyses de solution d'acétylène.

L'analyse qualitative du dépôt solide obtenu lors des électrolyses de solutions sulfuriques d'acétylène a été menée au Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France (CERCHAR) avec les appareillages décrits ci-dessous :

- pour la spectrographie d'émission : spectrographe ARL type 2m.
- pour la spectrophotométrie Infra-Rouge : spectrophotomètres PERKIN-ELMER modèles 21 et 125
- pour la spectrométrie de masse : spectromètre de masse à haute résolution ($\frac{M}{\Delta M} > 10\ 000$) AEI SM 9,
- pour l'étude aux rayons X : Diffractomètre RX PHILIPS et procédé par voie photographique sur chambre plane avec emploi d'un générateur de type THETA 60.

Nous rappellerons que cette analyse nous a permis de montrer formellement que la nature du dépôt solide était essentiellement minérale.

B I B L I O G R A P H I E

1. A. SEIDEL
Solubilities of Inorganic and Organic compounds
D. Van Nostrand. Co. USA (1919)

2. Techniques de l'Ingénieur, Paris

3. T.J. MORRISON et F. BILLET
J. Chem. Soc., 3819 (1952)

4. A.A. UNVER et D.M. HIMMELBLAU
J. Chem. Eng. data. 9, 428 (1964)

5. K. BURTON
Ergeb.physiol., 49, 275 (1957)

6. W.M. LATIMER
Oxidation potentials. 2é Ed. Prentice. Hall. Inc. USA (1952)

7. M. POURBAIX
Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars,
Paris (1963)

8. Madame FERRADINI
Communication privée.

9. A.T. KUHN, H. WROBLOWA et J. O'M. BOCKRIS
Trans. Faraday Soc., 63, 1458, (1967).

10. J.W. JOHNSON, S.C. LAI et W.J. JAMES
Electrochim. Acta, 15, 1511 (1970)

11. LAW
J. Chem. Soc., 87, 198 (1905)

12. G.W. HEIMROD et P.A. LEVENE
Ber., 41, 4443, (1908)

13. SCHALL et MELZER
Z. Elektrochem., 28, 474, (1922)

14. SCHALL et MARKGRAF
Trans. amer. Electrochem. Soc., 45, 161, (1924)

15. SCHALL et THIEME
Z. Elektrochem., 33, 571, (1927)

16. SCHREINER
Z. Elektrochem., 36, 953, (1930)

17. E. BAUR
Helv. Chim. Acta, 22, 1120, (1939)

18. V. GRIGNARD
Traité de chimie organique, Masson et Cie, Paris (1947)

19. R. QUELET
Chimie Organique, C. Hermant, Paris, (1963)

20. H. PARISELLE
Chimie Organique Générale, Masson et Cie, Paris (1957)

21. W.C. ZEISE
Pogg. Ann., 21, 497, (1831)

22. I. LEDEN et J. CHATT
J. Chem. Soc., 2936 (1955)

23. J.S. ANDERSON
J. Chem. Soc., 971, (1934)

24. M.S. KHARASCH et T.A. ASHFORD
J. amer. Chem. Soc., 58, 1733 (1936)

25. J. CHATT et L.A. DUNCANSON
J. Chem. Soc. (Londres). 2939 (1953)

26. K.N. TRUEBLOOD et H.J. LUCAS
J. amer. chem. Soc., 74, 1338 (1952)

27. P. BRANDT
Acta chem. scand., 13, 1639 (1959)

28. K.A. HOFMANN et J. SAND
Ber. deut. chem. ges., 33, 1340 (1900)

29. P. BRANDT et O. PIUM
Acta chem. scand., 7, 97 (1953)

30. B. CHARAVEL et J. METZGER
Bull. Soc. Chim., 4102, (1968)

31. G.F. WRIGHT
Ann. N.Y. Acad. Sci., 65, 436 (1957)

32. R.R. GRINSTEAD
J. org. chem., 26, 238, (1961)

33. J. SMIDT, W. HAFNER, R. IIRA, R. SIEBER, J. SEDLMEIER et A. SABEL
Angew. chem. Internat. Ed., 1, 80 (1962)

34. P.M. HENRY
J. amér. chem. soc., 86, 3246 (1964)

35. P. FRANCOIS et Y. TRAMBOUZE
Bull. Soc. chim., 51, (1969)

36. J. SMIDT, W. HAFNER, J. SEDLMEIER, R. JIRA et R. RÜTTINGER
Chim. et Ind., 101, 291 (1969)

37. M.S. KHARASCH, R.C. SEYLER et F.R. MAYO
J. amer. chem. Soc., 60, 882 (1938)

38. J.R. JOY et M. ORCHIN
Z. anorg. allg. chem., 305, 236 (1960)

39. P.G. CLAY, G.R.A. JOHNSON et J. WEISS
J. chem. Soc., 21, 2175 (1958)

40. R.A. BASSON et T.A. DU PLESSIS
Rad. Research, 36, 14 (1968)

41. C.F. CULLIS, J.M. FRANCIS et A.J. SWALLOW
Proc. Roy. Soc. , A287, 15 (1965)

42. C.F. CULLIS, J.M. FRANCIS, Y. RAEF et A.J. SWALLOW
Proc. Roy. Soc., A300, 443 (1967)

43. R.A. BASSON et T.A. DU PLESSIS
Rad. Research, 33, 183 (1968)

44. E.J. HENLEY et J.P. SCHWARTZ
J. amer. chem. Soc., 77, 3167 (1955)

45. E.J. HENLEY, W.P. SCHIFFRIES et N.F. BARR
Aun. Inst. chem. Eng. J., 2, 211 (1956)

46. M. AHMAD et P.G. CLAY
Chem. Comm. 60 (1969)

47. W.F. CLARKE, C.N. MYERS et S.F. ACREE
J. phys. chem., 20, 286 (1916)

48. R. HADDAN
Brevet Brit. 140 831, Fév. 27 (1917)

49. K.P. Mc ELROY
Brevets US 1.253615, 1.253616 et 1.253617, Janv. 15 (1918)

50. M.A. YOUTZ
Brevet US 1 875 310, aout 30 (1932)

51. M.A. KALININ et V.V. STENDER
J. appl. chem. (URSS). 19, 1045 (1946)

52. S.K. BHATTACHARYYA, M.S. MUTHANNA et A.D. PATANKAR
J. Sci. Ind. Research, II B, 369 (1952)

53. M.W. KELLOG. Co.
Brevet Fr. 1375973. Oct. 23 (1964)

54. M.W. KELLOG. Co
Brevet Fr. 1375 298, oct. 16 (1964)

55. J.A.M. LE DUC
Brevet U.S. 3.288.692, nov. 19 (1966)

56. PULLMAN Inc.
Brevet Brit. 1064 966, Avril 12 (1967)

57. L.W. NIEDRACH
J. Electrochem. Soc. 109, 1092 (1962)

58. R. JASINSKI, J. HUFF, S. TOMTER et L. SWETTE
Ber. Bunsen. Ges. phys. chem., 68, 400 (1964)

59. H. BINDER, A. KÖHLING, H. KRUPP, K. RICHTER et G. SANDSTEDE
J. Electrochem. Soc., 112, 355 (1965)

60. G. BIANCHI, L. DE CARLO et G. FAITA
Chim. e. Ind., 47, 830 (1965)

61. R. THACKER
Electrochem. Technol., 3 , 312 (1965)

62. G. BIANCHI, L. DE CARLO et G. FAITA
Chim. e. Ind., 49, 16 (1967)

63. R. THACKER et D.D. BUMP
Electrochem. Technol., 3, 9 (1965)

64. L.W. NIEDRACH
J. Electrochem. Soc., III, 1309 (1964)

65. H. WROBLOWA, B.J. PIERSMA et J. O'M. BOCKRIS
J. Electroanal. chem., 6, 401 (1963)

66. E. GILEADI
J. Electroanal. chem., 11, 137 (1966)

67. V.S. BAGOTZKY et Yu. B. VASSILYEV
Electrochim. Acta, 9, 869 (1964)

68. V.S. BAGOTZKY et Yu. B. VASSILYEV
Electrochim. Acta, 11, 1439 (1966)

69. J. WOJTOWICZ, D. GILROY et B.E. CONWAY
Electrochim. Acta., 14, 1119 (1969)

70. S.B. BRUMMER et M.J. TURNER
J. Phys. Chem., 71, 2825 (1967)

71. H. DAHMS et J. O'M. BOCKRIS
J. Electrochem. Soc., 111, 728 (1964)

72. M. BONNEMAY, G. BRONOËL, D. DONIAT, J.C. PESANT et D. LEFEBVRE
C.R. Acad. Sci Paris, 269, 375 (1969)

73. E. GILEADI, G. STONER et J. O'M. BOCKRIS
J. Electrochem. Soc., 113, 585 (1966)

74. A.A. MICHRI, A.G. PSHENICHNIKOV, R. Kh. BURSHTEIN et V.B. BERNARD
Elektrokhimiya, 6 , 719 (1970)

75. J. O'M. BOCKRIS et H. WROBLOWA
J. Electroanal. chem., 7, 428 (1964)

76. M. GREEN, J. WEBER et V. DRAZIC
J. Electrochem. Soc., 111, 721 (1964)

77. J. O'M. BOCKRIS, H. WROBLOWA, E. GILEADI et B.J. PIERSMA
Trans. Faraday Soc., 61, 2531 (1965)

78. E. GILEADI, B.T. RUBIN et J. O'M. BOCKRIS
J. Phys. chem., 69, 3335 (1965)

79. A.G. PSHENICHNIKOV, Yu. I. KRYUKOV et R. Kh. BURSHTEIN
Elektrokhimiya, 1, 1476 (1965)

80. R. Kh. BURSHTEIN, V.S. TYURIN et A.G. PSHENICHNIKOV
C.R. (Doklady) Acad. Sci. de l'URSS, 160, 629 (1965)

81. T.M. BELOSLYUDOVA et D.V. SOKOL'SKII
Elektrokhimiya, 1, 1182 (1965)

82. J.A. SHROPSHIRE
Electrochim. Acta, 12, 253 (1967)

83. H. DAHMS, M. GREEN et J. WEBER
Nature, 196, 1310 (1962)

84. A.A. MICHRI, A.G. PSHENICHNIKOV et R. Kh. BURSHTEIN
Elektrokhimiya, 4, 508 (1968)

85. A.A. MICHRI, A.G. PSHENICHNIKOV, R. Kh. BURSHTEIN et V.B. BERNARD
Elektrokhimiya, 5, 603 (1969)

86. F. GOODRIDGE
Chem. process. Eng., 47, 121 (1966)

87. A.R. BLAKE, J.G. SUNDERLAND et A.T. KUHN
J. chem. Soc., 3015 (1969)

88. M. TAKAHASHI et T. YANAGIHARA
Denki Kagaku, 34, 139 (1966)

89. F. GOODRIDGE et C.J.H. KING
Trans. Faraday Soc., 66, 2889 (1970)

90. S.C. LAI
Diss. Abstr. Int. B, 30, 1660 (1969)

91. T.N. HARTLEY et D. PRICE
J. Electrochem. Soc., 117; 448 (1970)

92. J.W. JOHNSON, S.C. LAI et W.J. JAMES
Electrochim. Acta, 16, 1763 (1971)

93. B.E. CONWAY
Rev. pure and appl. chem., 18, 105 (1968)

94. P.G. CLAY, G.R.A. JOHNSON et J. WEISS
J. Phys. Chem., 63, 862 (1959)

95. M. FITI
Rev. Roumaine de Chimie, 9, 451 (1964)

96. M. FITI
Rev. Roumaine de chimie, 10, 377 (1965)

97. M. FITI et L. TUDOR
Rev. Roumaine de chimie, 10, 1151 (1965)

98. M. FITI et L. TUDOR
Rev. Roumaine de Chimie, 11, 761 (1966)

99. BAYER and Co.
Brevet Fr. 467 778, Janv. 27 (1914)

100. J.W. JOHNSON, H. WROBLOWA et J. O'M BOCKRIS
J. Electrochem. Soc., 111, 863 (1964)

101. J.W. JOHNSON, J.L. REED et W.J. JAMES
J. Electrochem. Soc., 114, 572 (1967)

102. J.M. CESBRON, R. COURTEL, J.E. DUBOIS, M. HERLEM et P.C. LACAZE
C.R. Acad. Sci. Paris, 266, 1667 (1968)

103. J.M. CESBRON, R. COURTEL, J.E. DUBOIS et P.C. LACAZE
C.R. Acad. Sci. Paris, 268, 1985 (1969)

104. M. BONNEMAY, C. BERNARD, G. MAGNER et M. SAVY
C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 1556 (1970)

105. H.A. LAITINEN et M.S. CHAO
J. Electrochem. Soc., 108, 726 (1961)

106. F.G. WILL et C.A. KNORR
Z. Elektrochem., 64, 270 (1960)

107. S. BARNARTT
J. Electrochem. Soc., 106; 722 (1959)

108. S. BARNARTT
J. Electrochem. Soc., 106, 991 (1959)

109. J.P. HOARE
J. Electrochem. Soc., 110, 245 (1963)

110. S.B. BRUMMER et A.C. MAKRIDES
J. Electrochem. Soc., 111, 1122 (1964)

111. S.E.S. EL WAKKAD et A.M. SHAMS EL DIN
J. chem. Soc., 3098 (1954)

112. A.A. UNVER et D.M. HIMMELBLAU
J. chem. Eng. Data, 9, 428 (1964)

113. C. CWIKLINSKI et J. PERICHON
C.R. Acad. Sci. Paris, 269, 1480 (1969)

114. JACQ
Communication aux "Journées d'Electrochimie Organique"
à THIAIS (94) (1969)

115. H. DAHMS et M. GREEN
J. Electrochem. Soc., 110, 1075 (1963)

116. E. GILEADI, L. DUIC et J. O'M. BOCKRIS
Electrochim. Acta, 13, 1915 (1968)

117. K. RANDERATH
Chromatographie sur couches minces. Gauthier-Villars, Paris (1964)

118. H.A.C. MONTGOMERY, J.F. DYMOCK et N.S. THOM
Analyst., 87, 949 (1962)

119. L.H. CHERNOFF
J. amer. chem. soc., 42, 1784 (1920)

120. M. PESEZ
Bull. Soc. Chim., 3, 676 (1936)

121. M. PESEZ
Bull. Soc. Chim., 3, 2072 (1936)

122. P. VIELES et R. BADRE
Bull. Soc. Chim., 10, 45 (1943)

123. P. VIELES et R. BADRE
Bull. Soc. Chim., 14, 247 (1947)

124. M. PESEZ
J. Pharm. Chim., 2 , 325 (1942)

125. P.M. ZAREMBSKI et A. HODGKINSON
Biochem. J., 96, 717 (1965)

126. J.L. PERNET et A. PERNET
Ann. Biol. clin., 20, 737 (1962)

127. J.L. PERNET et A. PERNET
Ann. Biol. clin., 23, 1189 (1965)

128. V.P. CALKINS
Anal. Chem., 15, 762 (1943)

129. J. BERGERMAN et J.S. ELLIOT
Anal. chem., 27, 1014 (1955)

130. C.A. MITCHELL
Analyst., 58, 279 (1933)

131. G. CHARLOT
L'analyse qualitative et les réactions en solution.
5è éd. Masson et Cie (1963)

132. E. SAWICKI et W. ELBERT
Talanta, 5, 63 (1960)

133. E. SAWICKI, T.R. HAUSER et R. WILSON
Anal. Chem., 34, 505 (1962)

134. W.A. PATRIK et H.B. WAGNER
Anal. Chem., 21, 1279 (1949)

135. G.M. EISENBERG
Ind. and Eng., 15, 327 (1943)

136. J. BELISLE
Anal. chim. Acta, 45, 525 (1969)

137. A.C. EGERTON, A.J. EVERETT, G.J. MINKOFF, S. RUBRAKANCHANA et K.C. SALOOJA
Anal. Chim. Acta, 10, 422 (1954)

138. C.E. BRICKER et H.R. JOHNSON
Ind. Eng. Chem. (Anal Ed.), 17, 400 (1945)

139. G.R.A. JOHNSON et G. SCHOLES
Analyst, 79, 217 (1954)

140. J.M. DECHARY, E. KUN et H.C. PITOT
Anal. chem., 26, 449 (1954)

141. D.P. JOHNSON, F.E. CRITCHFIELD et J.E. RUCH
Anal. Chem., 34, 1389 (1962)

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . DOCTORAT ES SCIENCES . . . . . .
THESE DE : . . . SCIENCES PHYSIQUES . . . . . .

NOM : . Monsieur . CWIKLINSKI . . . . . .
Prénoms : Claude . . . . . .
né le . 23 mai . . . 1944 . à . MARLES LES MINES . . . . . Dépt : PAS DE CALAIS

1ère THESE : . "Comportement électrochimique des solutions aqueuses d'éthylène et d'acéthylène. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .

PRESIDENT : M. CHAMPETIER

EXAMINATEURS : M. BUVET
M. PERICHON

MEMBRE INVITE : M. LETORT

Vu et Approuvé
PARIS, le . 19 juin 1972 .
Le Président
de l'Université de PARIS VI